

Zur Kenntnis von Komplexhydriden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von
Manfred Ehemann
aus Viechtach/Ndb

Marburg 1968

Zur Kenntnis von Komplexhydriden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn



vorgelegt von

Manfred Ehemann

aus Viechtach/Ndb

Marburg 1968

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 5.11.1968

Tag der mündlichen Prüfung am 16.11.1968

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1966 bis Juli 1968 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich N ö t h

durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für die vielen praktischen Hinweise und das große Interesse am Fortgang dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Dr.h.c. Egon W i b e r g sei für seine wohlwollende Förderung gedankt.

Mein Dank gilt auch der Fraunhofer-Gesellschaft, die diese Arbeit im Rahmen des Forschungsauftrags T 324-I-204 in sehr großzügiger Weise unterstützt hat.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
B. Beschreibung der Ergebnisse.....	4
I. Die Reaktion von Dihydriden mit Monohydriden.....	4
1. Die Reaktion von Boranaten mit Diboran.....	4
a. Allgemeines.....	4
b. Alkalimetalldiborane-7.....	5
c. Tri-n-octyl-n-propylammonium- und Tetra-n-butylammonium-diboranat-7.....	7
α. Leitfähigkeitstiteration.....	7
β. Darstellung.....	9
γ. Hydrolyse.....	9
δ. ¹¹ B-Kernresonanzspektren	10
ε. IR-Spektren.....	12
d. Triäthyl-n-propylammonium-diboranat-7.....	14
2. Die Reaktion von Boranaten mit Aluminiumwasserstoff.....	15
a. Allgemeines.....	15
b. Lithiumboranatoalanat.....	16
c. Tetra-n-butyl-ammonium-trimethylamin-boranatoalanat.....	18
α. Darstellung.....	19
β. Eigenschaften.....	20
3. Zur Reaktion von Alanaten mit Aluminiumwasserstoff.....	23
a. Allgemeines.....	23

	Seite
b. Tri-n-octyl-n-propylammonium-trialanat.....	24
α. Leitfähigkeitstitration.....	24
β. Darstellung.....	25
γ. Eigenschaften.....	26
c. Das System $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4/AlH_3]$ in "Äther/ Benzol.....	30
α. Das Verhalten von AlH_3 in "Äther/Benzol....	30
β. Leitfähigkeitstitration.....	31
γ. Tetraalkylammonium-polyalanate.....	32
II. Die Reaktion von Dihydriden mit Komplexhydriden.	36
1. Allgemeines.....	36
2. Boranatometallate des Aluminiums und Berylliums.	37
a. Lithium- und Natrium-tetraboranato-alanat....	37
α. Leitfähigkeitstitration.....	37
β. Umsetzung von $LiBH_4$ und $NaBH_4$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot OAt_2$	39
γ. ^{11}B -KMR-Untersuchungen des Systems $LiBH_4/Al(BH_4)_3/Äther$	40
δ. ^{11}B -KMR-Untersuchungen des Systems $LiAlH_4/B_2H_6/THF$	42
ε. Diskussion.....	44
b. Ammonium-tetraboranato-alanate.....	44
α. Leitfähigkeitstitration.....	45
β. Darstellung aus Ammoniumboranat und $Al(BH_4)_3 \cdot OAt_2$	46
γ. Darstellung aus Ammoniumalanat und Diboran.....	47

	Seite
c. Ammonium-triborاناتo-beryllate.....	48
α. Leitfähigkeitstitration.....	49
β. Darstellung.....	50
d. Tri-n-octyl-n-propylammonium-pentaboranato- diberyllat.....	51
e. Eigenschaften der Ammoniumboranato-alanate und -beryllate.....	52
α. Löslichkeit und thermische Stabilität.....	52
β. IR-Spektren.....	53
γ. ¹¹ B-KMR-Spektren.....	56
δ. Struktur.....	58
3. Boranatometallate des Zirkons, Hafniums und Thoriums.....	60
a. Das System LiBH ₄ /M(BH ₄) ₄ in "Äther" (M=Zr, Hf)	61
α. Leitfähigkeitstitration.....	61
β. Umsetzung von LiBH ₄ mit Hf(BH ₄) ₄ in "Äther"	61
b. Ammonium-pentaboranato-zirkonate und -hafnate	63
c. Lithium- und Ammonium-penta- und hexaboranato thorate.....	65
α. Leitfähigkeitstitration.....	65
β. Darstellung.....	66
d. Eigenschaften der Boranato-zirkonate, -haf- nate und -thorate.....	67
α. Löslichkeit und thermische Stabilität.....	67
β. IR-Spektren.....	68
γ. ¹¹ B-KMR-Spektren.....	74
δ. Struktur.....	76

4. Stabilitätsbetrachtungen an Lithium-boranato-	
metallaten.....	77
C. Beschreibung der Versuche.....	82
I. Apparative Hilfsmittel.....	82
II. Analysenmethoden.....	82
III. Ausgangssubstanzen.....	83
IV. Ammoniumdiboranate.....	88
Versuch 1: Leitfähigkeitstitation von	
$(C_4H_9)_3N[BH_4]$ mit äther. B_2H_6 -Lösung....	88
Versuch 2: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[B_2H_7]$	88
Versuch 3: Quantitative Verfolgung der B_2H_6 -	
Aufnahme durch $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$	89
Versuch 4: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[B_2H_7]$	90
Versuch 5: Umsetzung von $(C_2H_5)_3NC_3H_7[BH_4]$ mit	
B_2H_6 in "Äther".....	91
V. Ammoniumboranatoalanat.....	92
Versuch 6: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[BH_4 \cdot AlH_3 \cdot$	
$N(CH_3)_3]$	92
Versuch 7: Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit	
$1/2 B_2H_6$	93
VI. Ammoniumpolyalanate.....	94
Versuch 8: Leitfähigkeitstitation von	
$(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$...	94
Versuch 9: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7]_2[Al_3H_{11}]$...	95
Versuch 10: Verhalten von AlH_3 in Benzol/"Äther"...	96
Versuch 11: Verhalten von $AlH_3 \cdot (O\ddot{A}t_2)_n$ gegenüber	
Benzol.....	97
Versuch 12: Leitfähigkeitstitation von	
$(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit AlH_3	98

	Seite
Versuch 13: Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit überschüssigem AlH_3 (a, b).....	98
Stöchiometrische Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit AlH_3 (c, d)....	99
Versuch 14: Umsetzung des aus Versuch 13b isol. Produkts mit B_2H_6	100
VII. Tetraboranatoalanate.....	101
Versuch 15: Leitfähigkeitstiteration von $Al(BH_4)_3$ mit äther. $LiBH_4$ -Lösung.....	101
Versuch 16: Leitfähigkeitstiteration von $NaBH_4$ mit $Al(BH_4)_3$ in "Äther".....	102
Versuch 17: Umsetzung von $LiBH_4$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot OAt_2$	103
Versuch 18: Umsetzung von $NaBH_4$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot OAt_2$	104
Versuch 19: ^{11}B -KMR-Untersuchungen an $LiBH_4 / Al(BH_4)_3$ -Gemischen in "Äther".....	104
Versuch 20: ^{11}B -KMR-Untersuchungen am System $LiAlH_4 / "BH_3"$ in THF.....	105
Versuch 21: Leitfähigkeitstiteration von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ mit $Al(BH_4)_3$ in At_2O	105
Versuch 22: Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot OAt_2$	106
Versuch 23: Umsetzung von $(C_4H_9)_4N[BH_4]$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot OAt_2$	107
Versuch 24: Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit B_2H_6	108
Versuch 25: Quantitative Verfolgung der B_2H_6 -Aufnahme durch $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$	110
VIII. Boranatoberyllate.....	111
Versuch 26: Leitfähigkeitstiteration von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ mit äther. $Be(BH_4)_2$ -Lösung.....	111

	Seite
Versuch 27: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Be(BH_4)_3]$	112
Versuch 28: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Be(BH_4)_3]$	113
Versuch 29: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Be_2(BH_4)_5]$	114
IX. Pentaboranato-zirkonate und -hafnate.....	116
Versuch 30: Umsetzung von $LiBH_4$ mit $Hf(BH_4)_4$ (1:1) in Äther.....	116
Versuch 31: Ätherabbau an $Li[Hf(BH_4)_5 \cdot n\ddot{A}t_2O]$	117
Versuch 32: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Zr(BH_4)_5]$	119
Versuch 33: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_5]$	120
Versuch 34: Thermische Stabilität von $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_5]$	121
Versuch 35: Umsetzung von $(C_4H_9)_4N[B_2H_7]$ mit $Zr(BH_4)_4$	121
Versuch 36: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Hf(BH_4)_5]$	123
Versuch 37: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Hf(BH_4)_5]$	124
X. Boranato-thorate.....	125
Versuch 38: Leitfähigkeitstiteration von $Th(BH_4)_4$ mit $LiBH_4$ in Äther.....	125
Versuch 39: Darstellung von $Li[Th(BH_4)_5]$	125
Versuch 40: Darstellung von $Li_2[Th(BH_4)_6]$	126
Versuch 41: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Th(BH_4)_5]$	127
D. Zusammenfassung.....	128
E. Literaturverzeichnis.....	

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Me = Methyl

"Ät = "Äthyl

Ph = Phenyl

R₃NR' = Tri-n-octyl-n-propylammonium

R₄N = Tetra-n-butylammonium

D = Donorligand

M = Metall

THF = Tetrahydrofuran

HV = Hochvakuum

"ÖV = "Ölpumpenvakuum

WV = Wasserstrahlvakuum

$\delta^{11}\text{B}$ = ^{11}B -chemische Verschiebung, bezogen auf ext. BF₃-"Ätherat

I = Kopplungskonstante

Geschätzte Intensitätsangaben bei IR-Spektren

sst = sehr stark

st = stark

m = mittel

Sch = Schulter

b = breit

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Im Jahre 1940 berichteten H.I.SCHLESINGER und H.C.BROWN ¹⁾ erstmals über ein komplexes Hydrid, LiBH_4 , das sie aus Lithiumäthyl und Diboran (1) synthetisierten.



In den gleichen Zeitraum fällt die Entdeckung des festen, flüchtigen $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ²⁾ und des bei Raumtemperatur flüssigen $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ³⁾. Diese von E.WIBERG ⁴⁾ als Metallboranate (nach IUPAC-Regel: Tetrahydridoborate) bezeichneten Verbindungen bestehen formal aus einem Metallhydrid und dem Boran BH_3 - allgemein $\text{MH}_n \cdot n\text{BH}_3 = \text{M}(\text{BH}_4)_n$ - wenn n die Wertigkeit des Metallatoms bezeichnet. Sie können deshalb entweder als komplexe Hydride, oder aber - formal - als Doppelhydride aufgefaßt werden.

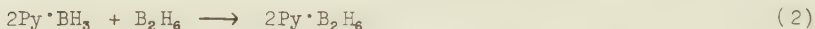
Mit der Darstellung von LiAlH_4 und LiGaH_4 im Jahre 1947 durch A.E.FINHOLDT, A.C.BOND und H.I.SCHLESINGER ⁵⁾ wurde eine weitere interessante Gruppe von Komplexhydriden entdeckt, in denen als Zentralatom ein Metallatom vorliegt.

Mit der Anlagerung von BH_3 an die Komplexhydride der Art $\text{MH}_n \cdot n\text{M}'\text{H}_3$ ⁶⁾ eröffnete sich ein Weg zu einer neuen Substanzklasse von Hydriden, den Tripelhydriden (Boranatometallaten) $\text{MH}_n \cdot n\text{M}'\text{H}_3 \cdot m\text{BH}_3 = \text{M}[\text{M}'\text{H}_4 - m(\text{BH}_4)_m]_n$, die man sich formal aus drei verschiedenen Hydriden aufgebaut denken kann. Die Boran-komponente kann dabei wie WIBERG und SCHRAUZER zeigten ⁶⁾,

auch durch ein anderes Hydrid aus der III. Hauptgruppe des Periodensystems (z.B. AlH_3 , GaH_3) ersetzt werden.

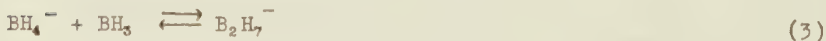
Wie die Addition von Boran BH_3 an Alanate, so ist auch die Reaktion von Boranaten und Boranaddukten mit Diboran wegen des hohen Hydridgehalts der Verbindungen sowohl von praktischem, als auch bindungstheoretischem Interesse.

1957 berichteten H.C.BROWN, P.F.STEHLE und P.A.TIERNEY ⁷⁾ über leicht zersetzliche Anlagerungsprodukte von BH_3 an Pyridin- und Triäthylaminmonoboran-3.

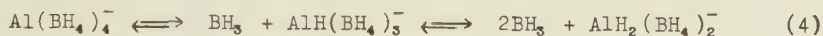


Sowohl G.N.SCHRAUZER ⁶⁾, als auch H.C.BROWN et al. ⁸⁾ zeigten, daß die Umsetzung von Boranaten (LiBH_4 , NaBH_4) mit B_2H_6 in den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran oder Diglyme zu einem in Lösung existenzfähigen B_2H_7^- -Anion führt, d.h. daß sich der Donor Pyridin in (2) durch die Base H^- unter gradueller Eigenschaftsänderung ersetzen läßt.

Das Gleichgewicht (3) lag aber nur bei tiefen Temperaturen und in Gegenwart eines genügend solvatisierenden "Äthers" auf der rechten Seite. Entfernung des Lösungsmittels verschob das Gleichgewicht nach links.



Ein ähnliches von der Temperatur (und wahrscheinlich auch vom Lösungsmittel) abhängiges Gleichgewicht (4) kann auch für Lithiumboranatoalanat gelten,



wobei mutmaßlich die Basenkonkurrenz von $\text{AlH}_{4-n}(\text{BH}_4)_n^-$ und des Lösungsmittels um die Lewis-Säure BH_3 einen entscheidenden Einfluß auf die Gleichgewichtslage hat. Darüber liegen allerdings keine Untersuchungen vor.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, ob es möglich ist, instabile Anionen wie B_2H_7^- , $\text{Al}(\text{BH}_4)_4^-$ etc. durch ein großes Kation zu stabilisieren, also Salze vom Typ MB_2H_7 oder $\text{MAl}(\text{BH}_4)_4$ darzustellen.

Ebenso erschien es lohnend, das gleiche Prinzip auf die Darstellung von stabilen Additionsprodukten des AlH_3 an Boranate und Alanate anzuwenden.

Um die Existenz von Tripelhydriden zu erhärten, sollten des weiteren Komplexe mit anderen Zentralmetallatomen M als Aluminium untersucht werden, zumal diese Substanzklasse von Hydriden in jüngster Zeit in Frage gestellt wurde ⁹⁾.

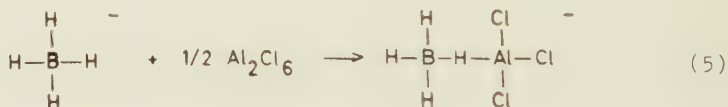
B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Die Reaktion von Dihydriden mit Monohydriden

1. Die Reaktion von Boranaten mit Diboran

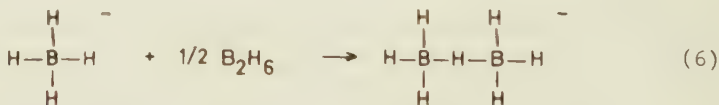
a. Allgemeines

Bei der allgemeinen Reaktionsweise des Boranations BH_4^- mit Lewis-Säuren ¹⁰⁾, wie z.B. AlCl_3 , können über einfache Hydridbrücken (B-H-Al Dreizentrenbindung) mehrkernige, instabile Komplexe nach (5) entstehen.



Dieses Reaktionsverhalten wird durch die hohe Polarisierbarkeit des Boranations ¹¹⁾ begünstigt.

Bietet man dem BH_4^- -Anion als Lewis-Säure-Komponente das Boran BH_3 - in Form von Diboran - an, so ist eine Reaktion gemäß (6) zu erwarten.



Diese Wechselwirkung kann als eine Säure-Base-Reaktion im Sinne von Schwarzenbach-Pearson gedeutet werden, da BH_4^- als weiche Base, BH_3 als weiche Säure zu betrachten ist.

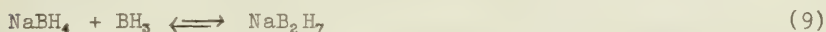
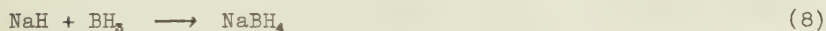
b. Alkalimetalldiboranate-7

Bereits G.N.SCHRAUZER ⁶⁾ konnte bei der konduktometrischen Verfolgung der Reaktion (7) zeigen, daß ein $(\text{BH}_4 \cdot \text{BH}_3)^- \triangleq \text{B}_2\text{H}_7^-$ - Ion in Tetrahydrofuran-Lösung existenzfähig ist, im Gegensatz zur Ätherlösung.

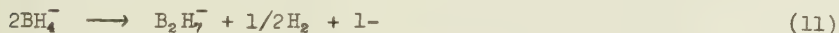
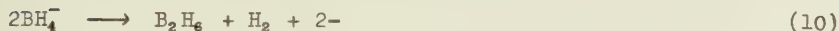


Dies wurde als Hinweis für die Rolle der Solvation als stabilisierender Einfluß gedeutet, da nur so das anscheinend recht instabile B_2H_7^- -Anion nachweisbar war.

Versuche von H.C.BROWN und P.A.TIERNEY ⁸⁾ ergaben, daß in Tri- bzw. Diglyme 1Mol NaH 2Mole BH_3 nach (8) und (9) aufnimmt, wobei jedoch nur 1Mol BH_3 fest zu NaBH_4 gebunden wird.

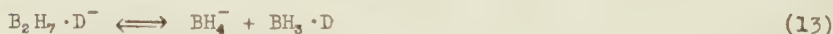
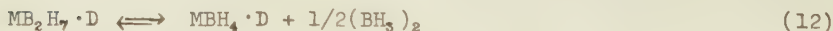


Die Bildung des Diboranat-Ions wird auch als Zwischenstufe bei der Synthese des B_3H_8^- -Ions aus BH_4^- und B_2H_6 angenommen ¹²⁾. Einen weiteren Hinweis auf die Existenz des B_2H_7^- -Ions fanden F.B.BAKER, R.B.ELLIS und W.S.WILCOX ¹³⁾ bei der quantitativen Verfolgung der Elektrolyse von NaBH_4 in Tetraglyme, die nach (10) bzw. (11) verläuft.



Dabei muß zunächst etwa die Hälfte der von Gleichung (10) geforderten Elektrizitätsmenge zugeführt werden, bis die B_2H_6 -Entwicklung einsetzt, d.h. daß als Zwischenprodukt die Bildung eines B_2H_7 -Anions nach (11) postuliert werden kann. Schließlich konnte bei der Einwirkung von Diboran auf $NaBH_4$ in Monoglyme beim Abziehen des Lösungsmittels in Gegenwart von B_2H_6 ein festes Produkt isoliert werden, dessen Analyse der Zusammensetzung $NaB_2H_7 \cdot CH_3O(CH_2)_2OCH_3$ sehr nahe kam¹³⁾. Mutmaßlich ist der Äther vom Kation komplex gebunden.

Ogleich so die Existenz eines LiB_2H_7 und NaB_2H_7 nachgewiesen und gesichert war, bereitete jedoch die Isolierung von Salzen $M(B_2H_7)_n$ erhebliche Schwierigkeiten. Selbst bei Anwesenheit eines Koordinationspartners D für das Kation wie At_2O , THF, Diglyme etc., liegt das Gleichgewicht (12) weitgehend (bei Normalbedingungen) auf der rechten Seite.



Es schien daher der Versuch lohnend, statt der Donorwirkung des jeweils verwendeten Lösungsmittels D, wegen der Konkurrenzreaktion (13), ein großvolumiges Kation zur Stabilisierung des Komplexanions zu verwenden.

c. Tri-n-octyl-n-propylammonium- und Tetra-n-butylammonium-
diboranat

Als derartige Kationen boten sich Tetraalkylammoniumsalze mit den $(C_8H_{17})_3NC_3H_7^+$ und $(C_4H_9)_4N^+$ -Ionen an ^{x)}, deren Bromide in Benzol löslich sind, weshalb auf koordinierende Lösungsmittel verzichtet werden konnte. Darüber hinaus können die entsprechenden, ebenfalls benzollöslichen Boranate $(R_3NR')[BH_4]$ (I) und $(R_4N)[BH_4]$ (II) durch Umsetzung der Tetraalkylammoniumbromide mit $NaBH_4$ in Benzol dargestellt werden nach einem in der Literatur bereits beschriebenen, für unsere Zwecke modifizierten Verfahren ¹⁴⁾.

α. Leitfähigkeitstitration

Tropft man zu einer Suspension von II in Ät₂O eine ätherische Diboranlösung, so steigt die elektrische Leitfähigkeit des Systems um 2 Zehner-Potenzen, um beim Molenbruch 0,5 (entsprechend der Bildung eines $B_2H_7^-$ -Anions) ein Maximum zu erreichen (Vers. 1, Abb. 1). Dieses Ergebnis entspricht dem im System $LiBH_4/BH_3/THF$ aufgefundenen ⁶⁾. Da sich im Verlauf der Titration aus der Suspension eine Emulsion feiner Öltröpfchen im Lösungsmittel bildete, legte dies nicht nur eine schwache

^{x)} Die Kationen $(C_8H_{17})_3NC_3H_7^+$ und $(C_4H_9)_4N^+$ werden im Folgenden abgekürzt als $(R_3NR')^+$ und $(R_4N)^+$ geschrieben.

Wechselwirkung nach (6) nahe, sondern ließ die Entstehung eines neuen Teilchens vermuten.

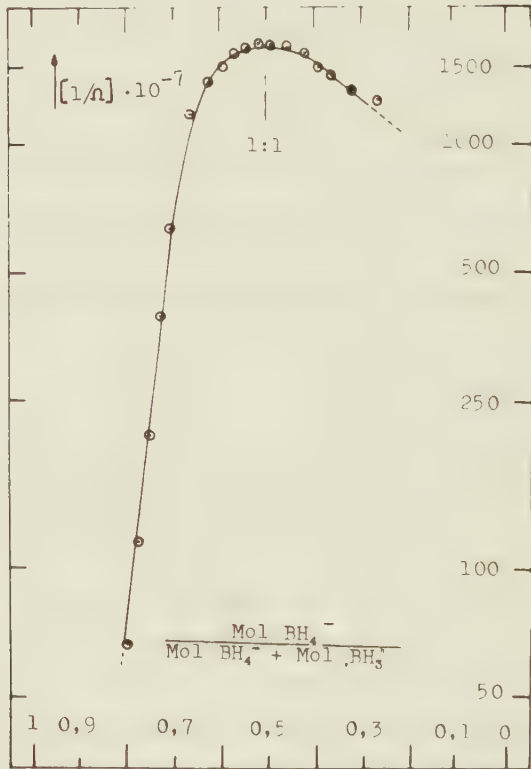
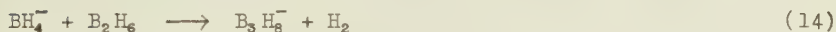


Abb.1: Leitfähigkeitstiteration einer Suspension von 0,81 mmol $(R_4N)BH_4$ in 10 ml $''At_2O$ mit einer 0,07 m B_2H_6 -Lösung in $''Ather$.

β. Darstellung

In der Tat sind die Salze $(R_3NR')[B_2H_7^-]$ (III) und $(R_4N)[B_2H_7^-]$ (IV) in glatter Reaktion und in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Addition von Diboran an die entsprechenden Ammoniumboranate I und II nach (6) herstellbar, (Vers. 2 und 4). Bereits bei Raumtemperatur erfolgt die Reaktion unter B_2H_6 -Atmosphäre relativ schnell (Vers. 3 und 4), so daß 3,3 mMol I innerhalb einer halben Stunde abreagierten. Da zur Darstellung stets ein Überschuß von B_2H_6 zweckmäßig ist, ist eine Reaktion zum $B_3H_8^-$ -Ion gemäß (14) nicht auszuschließen.



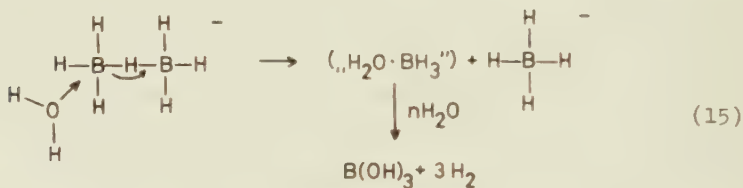
Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch neben den milden Reaktionsbedingungen ^{x)} die gasanalytisch gemessenen Aufnahmen von 1/2 Mol B_2H_6 je Mol BH_4^- (Vers. 3 und 4), bei der keine H_2 -Abspaltung festgestellt werden konnte.

γ. Hydrolyse

Die feuchtigkeitsempfindlichen, kristallinen Diboranate III und IV schmelzen bei 42°C bzw. 130°C unter Zersetzung.

^{x)} Das Triboranat entsteht aus BH_4^- und B_2H_6 erst bei 100°.

Ihre Hydrolyse im neutralen, wässrigen Medium erfolgt nur bis zur Stufe des Ammoniumboranats, da z.B. hydrolysierte Proben im IR-Spektrum noch die der BH_4^- -Gruppe entsprechenden Banden zeigen. Die Entstehung des BH_4^- -Ions erklärt sich durch einen nucleophilen Angriff des Wassers unter "Öffnung der B-H-B-Brücke gemäß (15).



Eine Diboranabspaltung aus den festen Salzen konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Sie erfolgt zumindest so langsam, daß die Diborane ohne "Änderung ihrer Zusammensetzung im Hochvakuum getrocknet werden können.

Über die Reaktion der Diborane III und IV mit kovalenten Boranen vgl. Abschnitt II, 2d und II, 3b.

δ. ^{11}B -Kernresonanzspektren

Das von IV in THF aufgenommene ^{11}B -KMR-Spektrum zeigt, daß selbst durch diesen möglichen Koordinationspartner für BH_3 keine Reaktion im Sinne von (13) stattfindet, da keine Anzeichen eines $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$ Adduktes ($\delta^{11}\text{B} = 0,8\text{ppm}$, $I_{\text{BH}} = 103\text{ Hz}$) gefunden wurden.

Die einzig mögliche Struktur, die durch die topologische Theorie der Borwasserstoffe von DICKERSON und LIPSCOMB ¹⁵⁾ für das $B_2H_7^-$ -Anion gegeben ist, besteht in einer Verknüpfung von zwei BH_3 -Gruppen über ein hydridisches Brückenwasserstoffatom (vgl. (6)). Bei dieser Struktur sollte das ^{11}B -Kernresonanzspektrum die Äquivalenz der beiden Boratome zeigen. Das von D.F.GAINES ¹⁶⁾ beschriebene ^{11}B -KMR-Spektrum des Systems $B_2H_6/NaBH_4$ ($= NaB_2H_7$) in Monoglyme besteht aus einem 1:3:3:1-Quartett mit der chem. Verschiebung $25,3 \pm 0,3\text{ppm}$ ($I_{BH} = 96\text{ Hz}$). Die Linien sind relativ breit. Danach tragen nur die endständigen H-Atome zur Kopplung bei; die große Linienbreite wird durch eine B-H-Kopplung des Brücken-H-Atoms mit kleineren I_{BH} als I_{BH}^{terminal} gedeutet.

In Tabelle 1 sind die gemessenen chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten der dargestellten Ammoniumboranate und Diboranate eingetragen. Während bei den Diboranaten nur bei IV eine Feinstruktur beobachtet werden konnte, zeigen die chem. Verschiebungen von III und IV eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert für NaB_2H_7 . Die geringen Abweichungen können sowohl durch Lösungsmiteleinflüsse, als auch durch die verschiedenen Kationen hervorgerufen werden, wie dies z.B. auch bei den Alkalimetallboranaten der Fall ist ¹⁷⁾.

Tabelle 1: ^{11}B -KMR-Daten der Ammoniumboranate und -Diboranate

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	J_{BH} [Hz]	Bemerkung
$\text{R}_3\text{NR}^+\text{BH}_4^-$ (I)	36,9	83,2	Quintett, in C_6H_6
$\text{R}_4\text{N}^+\text{BH}_4^-$ (II)	37,7	82,2	Quintett, in THF
NaB_2H_7	25,3	96	Quartett, in Monoglyme
$\text{R}_3\text{NR}'^+\text{B}_2\text{H}_7^-$ (III)	22,9	-	strukturlos in C_6H_6
$\text{R}_4\text{N}^+\text{B}_2\text{H}_7^-$ (IV)	24,2	102	Quartett, in THF

ε. IR-Spektren

Die Erhöhung der antisymmetrischen B-H-Valenzschwingung im B_2H_7^- -Ion gegenüber dem BH_4^- -Ion folgt aus der geringen Ladungsübernahme der Boratome im B_2H_7^- -Ion, im Vergleich zum BH_4^- , da sich die negative Ladung des Anions hier auf zwei Boratome verteilt (Tab. 2). Die entsprechende Schwingung liegt im Diboran bei 2614 cm^{-1} . Je mehr Ladung auf das Boratom übertragen wird, desto mehr verschiebt sich die antisymmetrische BH-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen.

Beim Übergang von BH_4^- zu B_2H_7^- erfolgt eine Verschiebung von $\nu_{\text{BH}_{\text{terminal}}}$ zu größeren Wellenzahlen. Damit verbunden ist auch eine Erhöhung der Kopplungskonstante J_{BH} . Dies spricht nach Untersuchungen von WATANABE et al. ¹⁸⁾ für eine Zunahme des s-Charakters in den terminalen BH-Bindungen.

Tabelle 2: Vergleich der IR-Spektren von Ammoniumboranaten mit Ammoniumdiboranaten (in cm^{-1} , Nujol)

Verbindung	νBH	δBH_2	$\nu\text{B-H-B}$
$\text{R}_3\text{NR}'\text{]BH}_4$ (I)	2260, 2200, 2135	1071	-
$\text{R}_4\text{N]BH}_4$ (II)	2260, 2195, 2130	1070	-
$\text{R}_3\text{NR}'\text{]B}_2\text{H}_7$ (III)	2392, 2375	1032	2057
$\text{R}_4\text{N]B}_2\text{H}_7$ (IV)	2393, 2360	1025	2030
NaB_2H_7 x)	-	-	2050

Y.MATSUI und R.C.TAYLOR ¹⁹⁾ berichteten jüngst über Infrarot-untersuchungen an den Systemen $\text{NaBH}_4/\text{BH}_3$, $\text{LiH}\cdot 2\text{BMe}_3$ und $\text{LiH}\cdot 2\text{BAt}_3$, in denen einfache Wasserstoff-Brücken angenommen werden. Die für das NaB_2H_7 ($< -30^\circ\text{C}$ vermessen) gefundene B-H-B-Brückenschwingung lag bei 2050 cm^{-1} , in guter Übereinstimmung mit den Werten der hier untersuchten Diborane. Die B-H-B-Brückenschwingung liegt mit 2057 cm^{-1} (III) bzw. 2030 cm^{-1} (IV) im Bereich der antisymmetrischen $\text{B-H}_n\text{-M}$ -Schwingung ($n=1,2$) zahlreicher Metallboranate ($2010\text{--}2207\text{ cm}^{-1}$), und zwar in der Nähe der für $\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{CuBH}_4$ oder $\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{AgBH}_4$ (2010 cm^{-1}) beobachteten Frequenz. Da bei diesen Boranaten ebenfalls eine sehr niedrige BH_2 -Schwingung (1123 bzw. 1155 cm^{-1}) beobachtet wird, könnte dies das Vorliegen von einfach gebundenen BH_4^- -Ionen in diesen Metallkomplexen anzeigen. Eine Verschiebung der BH_2 -Deformationsschwung nach kleineren Wellenzahlen erfolgt wohl dadurch, daß aus dem nahezu regulären

x) Diglyme-Lösung

Tetraeder im BH_4^- -Ion beim Übergang zum B_2H_7^- -Ion zwei verzerrte Tetraeder entstehen, bei denen eine Winkelaufweitung der BH_3 -Gruppen stattgefunden hat. Dies sollte eine Verkleinerung von $\angle \text{BH}_2$ zur Folge haben.

d. Triäthyl-n-propylammoniumdiboranat-7

Um den Einfluß des Kations auf die Stabilität des Diboranat-Anions zu untersuchen, wurde versucht ein $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NC}_3\text{H}_7]^+ \text{B}_2\text{H}_7^-$ darzustellen (Vers. 5). Aus den gefundenen Analysenwerten geht hervor, daß sich diese Verbindung gebildet hatte (gef. Verhältnis $\text{B}:\text{H}^- = 2:7,2$), was auch durch das IR-Spektrum des isolierten Produkts ($\nu\text{BH} = 2400$ bzw. $\nu\text{BHB} = 2040 \text{ cm}^{-1}$) bestätigt wird (Abb. 2).

Bei der wiederholten Aufnahme des IR-Spektrums des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NC}_3\text{H}_7]^+ \text{B}_2\text{H}_7^-$ in Intervallen von wenigen Minuten zeigte es sich jedoch, daß das Produkt bei Normalbedingungen instabil ist und unter Rückbildung des einfachen Boranats Diboran abspaltet. Die der -B-H-B-Brücke entsprechende Schwingung (2040 cm^{-1}) verlor ständig an Intensität, während die νBH des BH_4^- -Ions (2200 cm^{-1}) ständig an Intensität gewann.

Daraus folgt, daß die Grenze der bei Raumtemperatur stabilen Diboranate beim Tetrapropylammonium-Ion zu suchen ist ^{x)}.

^{x)} Bei der Umsetzung von Tetraphenylarsonium- bzw. Tetraphenylphosphoniumboranat mit B_2H_6 in THF konnten Hinweise auf die Bildung der entsprechenden Diboranate erhalten werden. Es gelang jedoch nicht, diese Produkte in analysenreiner Form zu isolieren ²¹⁾.

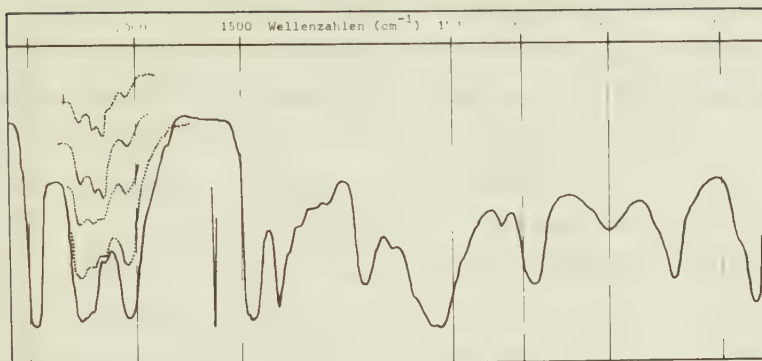


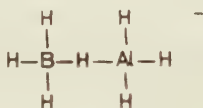
Abb. 2: IR-Spektrum des $(R_4N)B_2H_7$ (—) und $(C_2H_5)_3NC_3H_7]B_2H_7$ (...) in Nujol

2. Die Reaktion von Boranaten mit Aluminiumwasserstoff

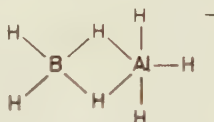
a. Allgemeines

Während die besprochenen Tetraalkylammoniumboranate in glatter Reaktion BH_3 zu bei Raumtemperatur stabilen Diboranaten anlagern, ist dies nicht notwendigerweise für das schwächer lewis-acide AlH_3 zu erwarten. So findet man auch in der Literatur sich widersprechende Angaben über die Existenz eines $(BH_4 \cdot AlH_3)$ -Anions ^{6) 9)}, das isoelektronisch mit dem $B_2H_7^-$ -Ion wäre, und das man sich entweder nach (a) oder (b) durch Bildung von B-H-Al Dreizentrenbindungen aufgebaut denken kann.

Struktur (b) ist im Gegensatz zum $B_2H_7^-$ -Ion möglich, da beim Aluminium energetisch günstig liegende d-Orbitale zur Bindungsbildung unter Erhöhung der Koordinationszahl zur Verfügung stehen.



(a)



(b)

b. Lithiumboranatoalalanat

Erste Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen $LiBH_4$ und AlH_3 hat erstmals K. MODRITZER ²²⁾ aus Leitfähigkeitskurven in Ätherlösung erhalten. G.N. SCHRAUZER ⁶⁾ fand bei der Überprüfung der Reaktion, daß das Ion $BH_4 \cdot AlH_3^-$ aus THF-Lösungen in Form von "zuweilen seidig glänzenden Blättchen" eines bei Raumtemperatur leicht zersetzlichen Ditetrahydrofuranats anfällt. Es entsteht nach Gleichung (16).

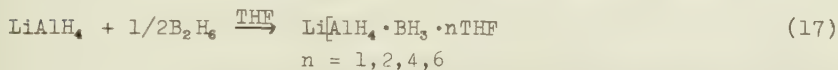


Aus dem THF-Gehalt ^{x)} wurde auf das Vorliegen einer echten Additionsverbindung geschlossen.

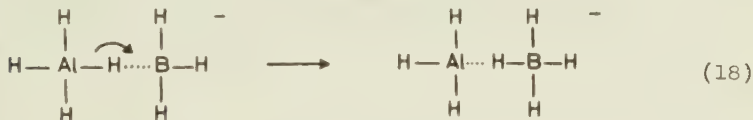
x) Bei einem Gemisch aus $LiBH_4$ und AlH_3 müßte mindestens ein "Trifuranat" ($AlH_3 \cdot 2THF + LiBH_4 \cdot THF$) isoliert werden.

Dieses Kriterium ist aber wenig beweiskräftig, da der Solvatgehalt von AlH_3 je nach den Trocknungsbedingungen schwankt, wie H.SUCHY ²³⁾ am System AlH_3/THF zeigte. Nach längerem Trocknen des $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$ an der Ölpumpe wurden so Produkte mit einer Zusammensetzung von $\text{AlH}_3 \cdot 1,1-0,9 \text{ THF}$ erhalten.

Im Gegensatz zu (16) stehen nämlich auch Beobachtungen, die am System $\text{LiAlH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{THF}$ gemacht wurden. So soll nach G.N.SCHRAUZER ⁶⁾ ein nach (16) gebildeter Komplex $\text{Li}[\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}]$ nicht identisch sein mit dem nach (17) erhaltenen Produkt,



obwohl thermodynamische Daten eine Umlagerung in Lösung nach (18) zum $(\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3)^-$ -Ion erfordern.



So sollen sich beide Produkte besonders durch ihre thermische Stabilität unterscheiden, wobei für $\text{Li}[\text{AlH}_4 \cdot \text{BH}_3]$ eine Zersetzungstemperatur von etwa 300° , für $\text{Li}[\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3]$ von ca. 70° angegeben wird ⁶⁾.

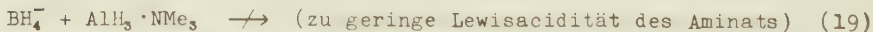
E.C.ASHBY und W.E.FORSTER ⁹⁾ konnten dieses Ergebnis nicht bestätigen. Sie fanden bei der Reaktion nach (17) in Äther und THF

keine Anzeichen für die Bildung eines $\text{Li}[\text{AlH}_4 \cdot \text{BH}_3]$. Bei der fraktionierten Kristallisation der Ätherlösung wurde neben den Zersetzungsprodukten AlH_3 und LiBH_4 eine labile Verbindung der Zusammensetzung $\text{Li}_2[\text{AlH}_3(\text{BH}_4)_2]$ isoliert.

Da die Solvatationsenergie des $\text{AlH}_3 \cdot n\text{THF}$ (polymerer AlH_3 löst sich exotherm in THF bzw. $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{THF}$; $\Delta H = -10,8 \text{ Kcal/Mol}$ ²⁴⁾) zusätzlich einen Zerfall des anscheinend recht instabilen Ions $\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3^-$ fördern sollte (die Bindungsenergie von B-H-Al Brücken liegt zwischen 5-15 Kcal/Mol ²⁵⁾), schien eine Isolierung von Salzen $\text{M}[(\text{AlH}_3 \cdot \text{BH}_4)]_n$ nur in unpolaren Lösungsmitteln mit einem stabilisierenden Kation erfolgversprechend.

c. Tetra-n-butyl-ammonium-trimethylamin-boranatoalanat

Betrachtet man die allgemeine Reaktionsweise von Alanaddukten mit Donatoren, so könnten im System $(\text{R}_4\text{N})\text{BH}_4/\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ (AlH_3 ist wegen seiner polymeren Natur im Gegensatz zu monomeren $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in Benzol unlöslich) prinzipiell folgende Reaktionen stattfinden:



Der jeweilige Reaktionsverlauf sollte durch die Säure-Base-Wechselwirkung zwischen AlH_3 (oder gebildeten Zwischenprodukten wie $\text{BH}_4\cdot\text{AlH}_3^-$) einerseits und NMe_3 bzw. BH_4^- andererseits bestimmt sein.

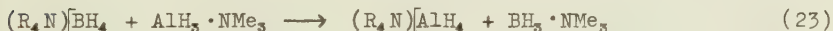
α. Darstellung

Die experimentelle Untersuchung der Umsetzung von $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ mit $(\text{R}_4\text{N})[\text{BH}_4]$ verlief nach (20).

Die Darstellung des Alanadduktes gelingt in einfacher Weise durch Aufkondensieren eines "Überschusses von $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ auf das in Benzol gelöste Boranat (Vers. 6). Hierbei scheidet sich der Komplex zunächst als spezifisch leichteres "Öl vom Lösungsmittel ab (beide Ausgangsverbindungen sind benzollöslich), der jedoch nach Abpumpen des nicht abreagierten $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ und des Lösungsmittels im Hochvakuum als kristalliner Rückstand anfällt.

Die Stöchiometrie der Reaktion (gef. Umsetzungsverhältnis $\text{BH}_4^- : \text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3 = 1 : 1,03$) bestätigt dabei die Bildung eines 1:1 Komplexes nach (20).

Eine mögliche Reaktion gemäß (23) ist aus thermodynamischen Gründen nicht zu erwarten.



Sie wird sicher durch das ^{11}B -KMR-Spektrum des Ions (Quintett bei 38,2 ppm) und die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Komplexes ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ ist bei Raumtemperatur im Hochvakuum flüchtig) ausgeschlossen.

Ein weiterer ausschließender Befund ist, daß $(R_3NR')[AlH_4]$ mit $H_3B \cdot NMe_3$ in Benzol nicht reagierte (keine Veränderung des Quartetts von $H_3B \cdot NMe_3$). Erst bei eintägigem Kochen erscheint das Quintett der BH_4^- -Gruppe, d.h. es findet unter diesen forcierten Bedingungen eine Umsetzung nach (24)



statt, die ASHBY und FORSTER auch im System $NaAlH_4/H_3B \cdot NMe_3$ in THF beobachteten ⁹⁾.

β. Eigenschaften

Das Tetrabutyl-trimethylamin-boranatoalanat schmilzt bei 73-75° unter Zersetzung; bei Raumtemperatur ist das Produkt stabil. So kann es ohne Abspaltung von $AlH_3 \cdot NMe_3$ im Hochvakuum getrocknet werden, bei Handhabung im N_2 -Strom spaltet es jedoch, mutmaßlich durch nicht vermeidbare Hydrolyse bedingt, sehr leicht Trimethylamin ab.

Einen weiteren Beweis für das Vorliegen dieses neuartigen Komplexhydrids liefert ein Vergleich der spektralen Daten mit einem nach (25) dargestellten isomeren "Alanatoboran" (Tab. 3, Vers. 7).



Tabelle 3: IR- und ^{11}B -Kernresonanzdaten des $(\text{R}_4\text{N})[\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3]$ und des $(\text{R}_3\text{NR}')[\text{AlH}_4 \cdot \text{BH}_3]$

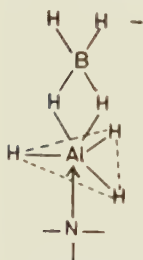
Verbindung	ν_{BH} [cm $^{-1}$]	ν_{BHA1} [cm $^{-1}$]	ν_{AlH} [cm $^{-1}$]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	I_{BH} [Hz]
$(\text{R}_4\text{N})[\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3]$	2400 m 2340 m	2260 Sch st 2190 sst 2140 Sch st	1720 b sst	38,6	81,0 Quintett in THF
$(\text{R}_3\text{NR}')[\text{AlH}_4 \cdot \text{BH}_3]$	2360 m	2260 Sch st 2210 sst 2145 Sch st	1760 b sst	38,1	81,5 Quintett in C_6H_6

Das Vorliegen eines 1:4:6:4:1 - Quintetts im ^{11}B -KMR-Spektrum in beiden Verbindungen beweist das Vorliegen der thermodynamisch begünstigten BH_4^- -Gruppe in beiden Komplexanionen, wie dies auf Grund der größeren Lewis-Acidität von BH_3 im Vergleich zu AlH_3 zu fordern ist. Dies zeigt die Identität der aus AlH_4^- und $1/2\text{B}_2\text{H}_6$ einerseits und BH_4^- und AlH_3 andererseits gebildeten Monoborane, so daß die Schrauzer'schen Folgerungen ⁶⁾ sicherlich nicht richtig sein können ^{x)}.

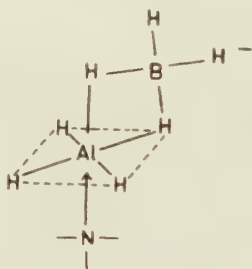
^{x)} Es sei hier erwähnt, daß die Schrauzer'schen Untersuchungen sich nur auf präparative Befunde und Leitfähigkeitsuntersuchungen stützen. Die IR- und KMR-Methode stand damals noch nicht zur Verfügung.

Das Auftreten einer symmetrischen und antisymmetrischen BH-Valenzschwingung im Bereich von 2400 cm^{-1} beweist endständige BH_2 - oder BH_3 -Gruppen. Während jedoch diese Schwingungen in der Größenordnung der beim B_2H_7^- -Ion gefundenen liegen (2392 cm^{-1}), fällt besonders die hohe Lage der B-H-Al-Brückenschwingung auf, die im ungeladenen $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^{\text{''}}\text{At}_2$ bei 2150 cm^{-1} gefunden wird.

Dies könnte das Vorliegen einer "echten" BH_2Al -Doppelbrücke anzeigen, wodurch folgende Strukturen (c) oder (d) wahrscheinlich werden.



(c)



(d)

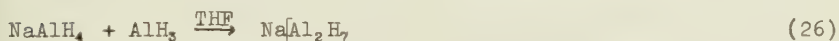
Die im $(\text{H}_4\text{B} \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3)^-$ um 40 cm^{-1} langwellig gegenüber $(\text{H}_4\text{BAlH}_3)^-$ verschobene AlH_2 -Valenzschwingung ist eine Folge der durch die koordinative Al-N-Bindung erhöhten negativen Ladungsübertragung auf das Al-Atom. Formal entspricht das $(\text{H}_4\text{B} \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3)^-$ dem $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$, in dem ein Mol der Base NMe_3 gegen die Base BH_4^- ersetzt ist (Struktur c).

3. Zur Reaktion von Alanaten mit Aluminiumwasserstoff

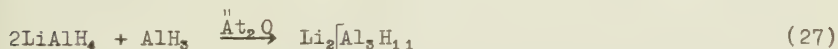
a. Allgemeines

Wie die Reaktion von BH_4^- mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ zeigt, ist letzteres noch genügend lewisacid, um mit anionischen Donatoren zu reagieren. Folglich sollte das stärker basische AlH_4^- analog mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ reagieren, da die größere Polarität der Al-H-Bindung in Alanaten im Vergleich zur B-H-Bindung in Boranaten die Bildung von Polyalanaten begünstigen sollte, wobei der Reaktionsverlauf wie durch Gleichung (19) bis (22) beschrieben, durch die Basizität des AlH_4^- -Ions bestimmt sein sollte.

In der Literatur ⁶⁾ sind bereits einige Beobachtungen bekannt, die auf die Existenz von mehrkernigen Alanaten hinweisen. Allerdings sind die durch präparative Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse nicht völlig frei von Widerspruch. So soll nach WIBERG und SCHRAUZER ⁶⁾ z.B. ein nach (26) gebildetes Dialanat existieren,



während bei Verwendung von LiAlH_4 und Al_2O als Lösungsmittel ein instabiles $\text{Li}_2[\text{Al}_3\text{H}_{11}]$ entstehen soll (27).



Dieser Unterschied im Verhalten von AlH_3 gegenüber AlH_4^- wurde mit der verschiedenen Polarität der AlH-Bindung in den beiden

Alkalialanaten, sowie durch Koordinationseffekte der Lösungsmittel erklärt ²⁶⁾.

b. Tri-n-octyl-n-propylammoniumtrialanat

Um die Konkurrenz der basischen, polaren Lösungsmittel um das AlH_4^- -Ion und die Lewis-Säure AlH_3 zu vermeiden, wurde auch hier versucht, im unpolaren Medium zu arbeiten. Da jedoch die meisten Alanate in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, mußte sich die Untersuchung auf das $(\text{R}_3\text{NR}')[\text{AlH}_4]$ ²⁷⁾, das bisher einzige bekannte benzollösliche Alanat beschränken.

α. Leitfähigkeitstitration

Tropft man zu einer Suspension von $(\text{R}_3\text{NR}')[\text{AlH}_4]$ in "Äther ^{x)} eine ätherische Lösung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (Vers. 8), so erreicht der elektrische Widerstand des Systems ein deutliches Maximum bei $\text{AlH}_4^- : \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3 = 2:1$ (Abb. 3). Hierbei entsteht aus der zunächst vorliegenden Suspension eine Emulsion feiner Öltröpfchen, die sich nach Beendigung der Titration als glasklares Öl abscheiden. Dies legt die Bildung eines Trialanat-Ions nahe, wobei aus dem Kurvenverlauf keine Hinweise auf ein etwaig gebildetes Dialanat-Ion folgen.

x) Es wurde kein Benzol wegen dessen geringerer Dielektrizitätskonstante verwendet.

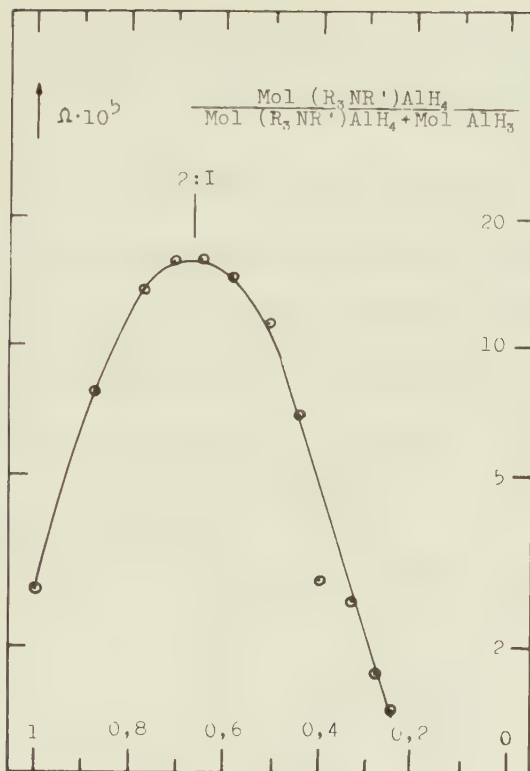


Abb. 3: Leitfähigkeitstiteration einer Suspension von 0,64 mmol $(R_3NR')AlH_4$ in 10 ml H_2O mit einer 0,175 m ätherischen Lösung von $AlH_3 \cdot NMe_3$.

β. Darstellung

In der Tat entsteht das Ammoniumtrialanat in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung des Ammoniumalanats mit überschüssigem Trimethylamin-alan (Vers. 9) gemäß (28), wobei nicht ausgeschlossen

werden kann, daß das überschüssige $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ als Akzeptor für entstehendes Trimethylamin notwendig ist.



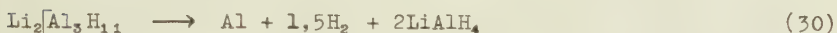
Bei der Reaktion ist die Bildung eines Dialanats (Al_2H_7^- oder $\text{Al}_2\text{H}_7 \cdot \text{NMe}_3^-$) auszuschließen, da überschüssiges Trimethylamin-alan immer so weit als $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NMe}_3$ ($n = 1, 2$) abgepumpt werden konnte, bis das Umsetzungsverhältnis $\text{AlH}_4^- : \text{AlH}_3$ den Wert 2 : 1 erreicht hatte (gef. 1,93 : 1 bzw. 2,11 : 1). Somit ist aus der Stöchiometrie der Reaktion und den Analysendaten (ber. H^- 1,24, Al 9,1; gef. H^- 1,23, Al 9,3) der isolierten Substanz der Reaktionsverlauf nach (28) gesichert. Er ist vergleichbar mit der Umsetzung (29) von Alkalihydriden mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (28).



γ. Eigenschaften

Das bei 40° unter Zersetzung schmelzende, kristalline $(\text{R}_3\text{NR}')_2[\text{Al}_3\text{H}_{11}]$ ist benzollöslich, jedoch unlöslich in Pentan. In Benzol wurde keine Gefrierpunktsdepression beobachtet; mutmaßlich kristallisiert kein reines Lösungsmittel aus, oder es erfolgt eine starke Assoziation der Verbindung über die Ionenpaarbildung hinaus. Eine Zersetzung bei Raumtemperatur, wie sie für das $\text{Li}_2[\text{Al}_3\text{H}_{11}]$ unter Lichteinfluß nach (30) beschrieben wird ⁶⁾, war

bei Tageslicht nicht feststellbar. Es kann ohne Veränderung seiner Hydridaktivität im Hochvakuum getrocknet werden.



Nach R.DAUTELE und W.ZEIL²⁹⁾ soll die Lage der Al-H-Protonen im ¹HKMR-Spektrum in Alanaddukten identisch sein, mit der von -O-CH₃ Wasserstoffatomen (6,71τ). Das PMR-Spektrum des Trialanats (Abb. 4) bestätigt das Vorliegen eines Komplexes, der keine NMe₃-Gruppierung (d) mehr enthält. Diese zeigt für AlH₃·NMe₃ ein PMR-Signal bei 8,04τ.

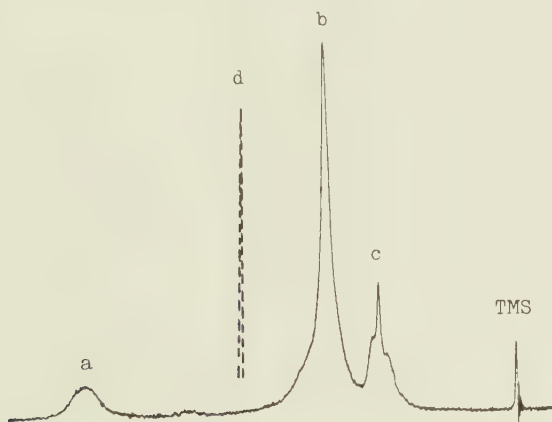
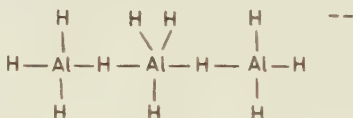


Abb. 4: PMR-Spektrum des $(\text{R}_3\text{NR}')_2[\text{Al}_3\text{H}_{11}]$ in Benzol (i. TMS)

Die chemischen Verschiebungen für das Ammoniumtrialanat betragen $a = 6,86\tau$, $b = 8,63\tau$ und $c = 8,99\tau$ und schließen damit die Gegenwart von NMe₃ aus. Gegen die Annahme, daß es sich bei a

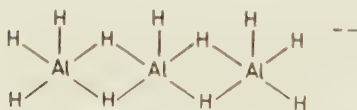
um Al-H-Protonen handelt, spricht die Tatsache, daß auch die N-CH₂-Protonen in quartären Ammoniumsalzen bei 6,67τ auftreten ³⁰⁾. Außerdem entspricht das gefundene integrale Verhältnis von a:b:c = 6:37:12 angenähert dem für das quartäre Ammoniumion (8NCH₂, 38CCH₂, 12CCH₃) erwarteten.

Die Struktur des Al₃H₁₁⁻⁻⁻ könnte man sich nach E.WIBERG und H.NÖTH ²⁶⁾ entweder vom AlH₃(NMe₃)₂ abgeleitet denken, wobei die AlH₄⁻-Gruppen an den Spitzen der trigonalen Bipyramide stünden (e),

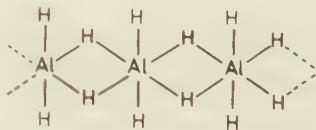


(e)

oder aber man nimmt Struktur (f) mit nur fünffach koordiniertem Al und einer Doppelwasserstoffbrücke an, die der von LiAlH₄ im festen Zustand (g) nahe käme ³¹⁾.



(f)

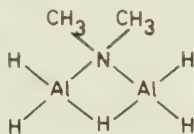


(g)

Einen Hinweis auf eine der möglichen Strukturen (e) oder (f) könnte die Lage und Zahl der Al-H-Schwingungen im IR-Spektrum

geben, da sich nach R.DAUTEI und W.ZEIL ³¹⁾ diese in Alan-
addukten und Alanaten mit der Koordinationszahl am Al-Atom
ändert.

So benutzen z.B. A.R.JOUNG II und R.EHRLICH ³²⁾ diesen Effekt
zur Strukturaufklärung des Dimethylaminodialans, dem sie
folgende Struktur (h) zuschreiben:



(h)

Die Brückenstellung des NMe₂-Restes wurde mit dem Auftreten
nur einer einzigen Al-H-Bande in THF ^{x)} (1725 cm⁻¹) begründet.
Eine der Al-H-Al-Brückenschwingung entsprechende Bande wurde
jedoch nicht gefunden.

Die beim (R₃NR')₂[Al₃H₁₁] gefundenen Al-H-Valenzschwingungen liegen
bei 1890, 1760 bzw. 1665 cm⁻¹ (Abb. 6, Seite 35). Dies könnte
ein Hinweis für Struktur (e) mit verschiedenen koordinierten
Al-Atomen sein. Eine eindeutige Zuordnung der Banden erscheint
jedoch nicht möglich, da sie durchwegs sehr breit und schlecht
strukturiert sind.

x) Eine endständige NMe₂-Gruppe würde durch sterische Behinderung
eine Anlagerung von nur einem THF Molekül bewirken, so daß ver-
schieden koordinierte Al-Atome entstünden und damit eine Auf-
spaltung der Al-H-Bande eintreten sollte.

c. Das System $(R_3NR')AlH_4/AlH_3$ in "Äther/Benzol

α. Das Verhalten von AlH_3 in "Äther/Benzol

Um die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Polarität des Lösungsmittels zu studieren, wurde das System AlH_4^-/AlH_3 in $\overset{''}{A}t_2O/C_6H_6$ untersucht, da nach A.R.JOUNG II und R.EHRLICH ³²⁾ AlH_3 aus Gemischen von 20 Vol.% "Äther und Benzol nicht mehr auspolymerisieren soll, wodurch eine einfache Handhabung instabiler Lösungen von AlH_3 in $\overset{''}{A}t_2O$ möglich ist. Da diese Beobachtung von anderer Seite ²³⁾ nicht bestätigt werden konnte, schien es zunächst notwendig, das Verhalten von AlH_3 im Lösungsmittelgemisch zu untersuchen.

Es zeigte sich, daß eine ca. 0,05 molare Lösung von AlH_3 in $\overset{''}{A}t_2O/C_6H_6$ (~1:1) nicht mehr zum Auspolymerisieren neigt und die Hydridaktivität der Lösung innerhalb einer Woche konstant bleibt (Vers. 10).

Ebenso war es unmöglich, durch Trocknung von $AlH_3 \cdot (O\overset{''}{A}t_2)_n$ im Hochvakuum bei 30° und Aufnehmen des Polymerprodukts in Benzol, ein in Lösunggehen des AlH_3 vollständig zu verhindern (Vers. 11).

Dieses Verhalten ist insofern überraschend, da $AlH_3 \cdot (O\overset{''}{A}t_2)_n$ nach anderen Berichten ³³⁾ von unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Ligroin unter Bildung von polymerem AlH_3 desolvatisiert werden soll. Da jedoch auch typische Elektronenakzeptoren wie $AlCl_3$ und $AlBr_3$ Molekelkomplexe mit Aromaten bilden, könnte der Stabilisierungseffekt des Benzols durch ein Donor-Akzeptor-System Benzol- AlH_3 gedeutet werden.

β. Leitfähigkeitstiteration

Die im System $(R_3NR')AlH_4/AlH_3$ durchgeführte Leitfähigkeits-
titeration (Vers. 12, Abb. 5) in Ät₂O/Benzol lieferte einen
Wendepunkt der Kurve bei der Zusammensetzung $AlH_4^-:AlH_3 = 2:1$,
d.h. es wird die Bildung eines Trialanats angezeigt. Der flache
Kurventeil deutet die Bildung von weiteren Komplexionen im
System an, wie z.B. Verbindungen der Zusammensetzung $AlH_4^-:AlH_3 =$
1:1 (Dialanat) bzw. 3:1.

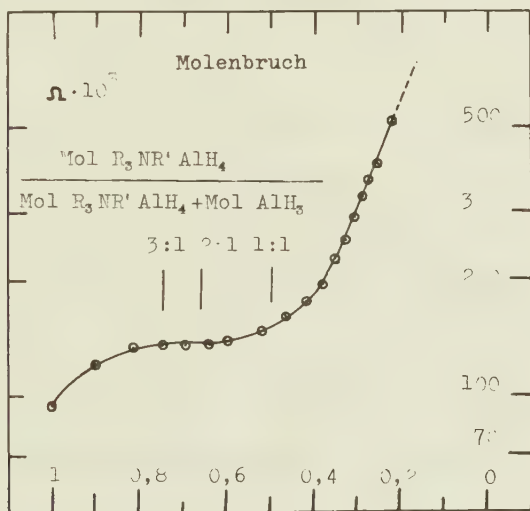


Abb. 5: Leitfähigkeitstiteration einer benzolischen Lösung
von 0,52 mMol $(R_3NR')AlH_4$ mit einer 0,059 m Lösung
von AlH_3 in Ät₂O/Benzol (1:1)

g. Tetraalkylammoniumpolyalanate

Wie die Leitfähigkeitstiteration, so legte auch die Umsetzung von $(R_3NR')_2[AlH_4]$ mit AlH_3 im Lösungsmittelgemisch keine Reaktion in einem eindeutigen Verhältnis nahe.

Versetzt man z.B. benzolische Lösungen des Alanats mit einem "Überschuß von AlH_3 in "Ät₂O (Vers. 13a,b) und nimmt den, nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand wiederholt mit Benzol auf, so erhält man schwer kristallisierbare Öle, deren Hydridwerte mehr für das Vorliegen eines Dialanats als eines Trialanats sprechen ^{x)}, wie folgende Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4: Hydridgehalte öligcr Tetraalkylammoniumpolyalanate

Verbindung ^{xx)}	MG	H ⁻ -ber.	H ⁻ -gef.
$(R_3NR')_2[Al_2H_7]$	457,68	1,53	1,48 (Vers. a) 1,34 (Vers. b)
$(R_3NR')_2[Al_3H_{11}]$	885,34	1,24	1,25 (Vers. c)

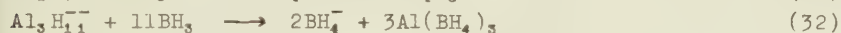
Da jedoch bei der 1:1-Umsetzung von AlH_4^- und AlH_3 nicht das ganze eingesetzte AlH_3 abreagierte (Vers. 13c) - der Hydridwert entspricht hier nahezu genau dem für das $(R_3NR')_2[Al_3H_{11}]$ berechneten -

^{x)} Wegen der größeren Genauigkeit wurde die Hydridbestimmung der Al-Analyse zur Unterscheidung eines gebildeten $(R_3NR')_2[Al_3H_{11}]$ bzw. eines möglichen $(R_3NR')_2[Al_2H_7]$ vorgezogen.

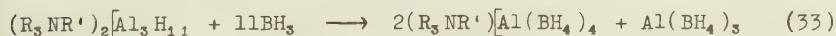
^{xx)} "Ätherhaltige Produkte, wie $Al_3H_{11} \cdot O\ddot{A}t_2^-$ oder $Al_2H_7 \cdot O\ddot{A}t_2^-$ können durch die Umsetzung der Polyalanate mit B_2H_6 (Vers. 14) ausgeschlossen werden.

ist es möglich, daß bei obigen Versuchen "verschlepptes" AlH_3 (vgl. Vers. 11) eine Erhöhung des Hydridwertes bewirkt, und die Analyse so die Bildung eines $(\text{R}_3\text{NR}')[\text{Al}_2\text{H}_7]$ vortäuscht.

Da die aus der AlH_4^- - AlH_3 -Umsetzung erhaltenen Produkte keine eindeutige Entscheidung für das Vorliegen eines Al_2H_7^- bzw. $\text{Al}_3\text{H}_{11}^-$ -Ions erlaubten, wurde ein Polyalanatöl mit B_2H_6 in Benzol umgesetzt (Vers. 14), da pro Mol Komplexalanat entweder 7 oder 11 Mol BH_3 gemäß der Gleichungen (31) und (32) verbraucht werden sollten.



Die Reaktion lieferte neben $(\text{R}_3\text{NR}')[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$, das sowohl analytisch, als auch durch Vergleich der Spektren mit authentischen Proben (vgl. Abschnitt II, 2b) identifiziert wurde, solvatreies, hochflüchtiges $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Die Stöchiometrie der Reaktion (Tab.15, Seitel01) zeigte, daß die isolierten Ammoniumpolyalanate solvatrei vorlagen, da bei Anwesenheit von "Äther $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OÄt}_2$ " entstanden wäre, das bei Raumtemperatur noch keinen merklichen Dampfdruck besitzt. Dadurch würde aber eine quantitative Abtrennung des überschüssigen B_2H_6 vom $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ vereitelt, so daß die beobachtete Stöchiometrie, die für eine Umsetzung nach der Gesamtgleichung (33) spricht,



nur einen indirekten Beweis zugunsten eines Trialanats liefert.

Die IR-Spektren der aus Versuch 13a-c erhaltenen Polyalanatöle sind aber auch identisch mit dem, aus einer stöchiometrischen Umsetzung $\text{AlH}_4^-:\text{AlH}_3 = 2:1$, isolierten Produkt (Vers. 13d).

Die Al-H-Valenzschwingungen (Abb. 6) liegen in allen Verbindungen bei 1860, 1760 und 1660 cm^{-1} . Somit ist auch durch dieses Kriterium das Vorliegen eines Al_2H_7^- -Ions unwahrscheinlich, da sich die Lage der Al-H-Valenzschwingungen im Al_2H_7^- , bedingt durch die verschiedene Ladung am Al-Atom, von der eines $\text{Al}_3\text{H}_{11}^{--}$ unterscheiden sollte.

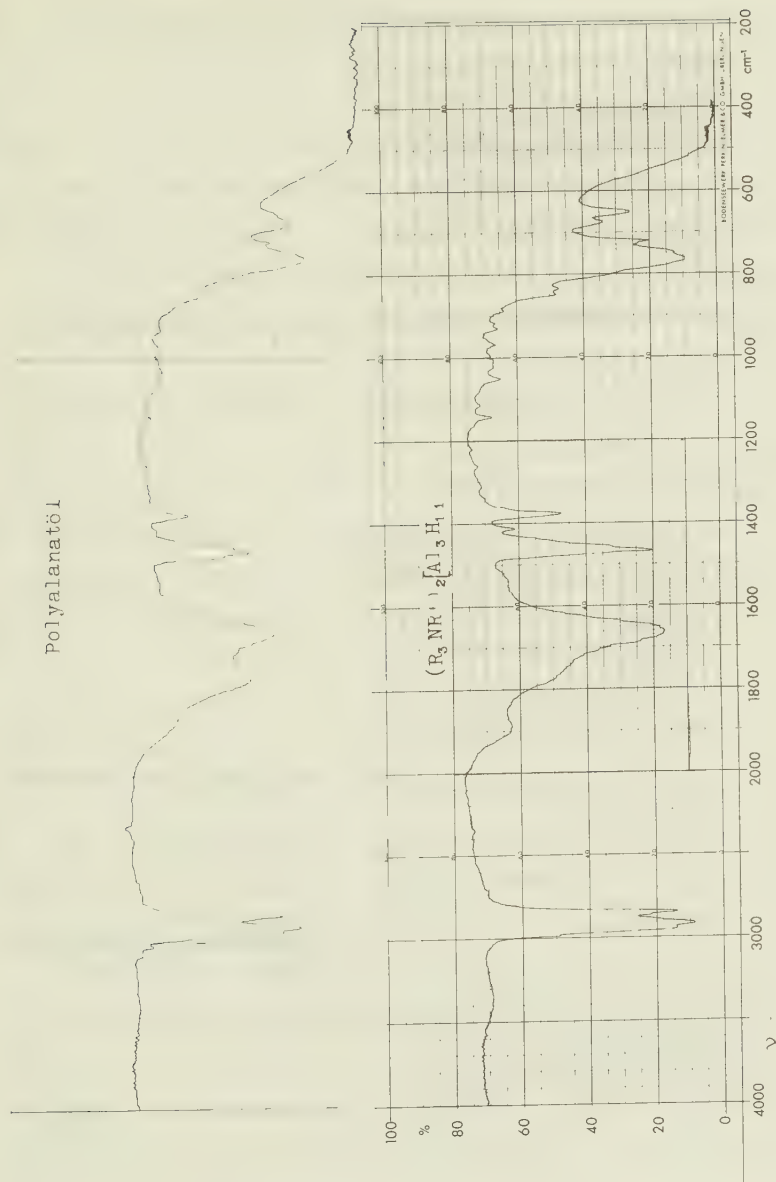
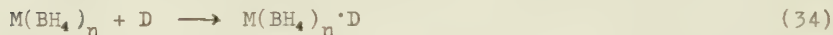


Abb. 6: IR-Spektrum des $(R_3NR')_2[Al]_3H_{11}$ (Nujol) und eines Polyalanatöles (Ölfilm)

II. Die Reaktion von Dihydriden mit Komplexhydriden

1. Allgemeines

Wie die einfachen binären Hydride des Bors und Aluminiums - " BH_3 " und " AlH_3 " - sind die meisten Metallboranate chemisch ungesättigt und reagieren wie typische Lewis-Sauren. Bei der Umsetzung mit Neutralbasen tritt dabei in erster Stufe eine Metall-Ligandbindung ein ³⁵⁻³⁹) (34),



die je nach den Akzeptor-Eigenschaften der Neutralbase - bevorzugt bei kovalenten Metallboranaten - zu einer BH_3 -Abspaltung nach (35) führt.



Ersetzt man das neutrale Donormolekül D durch eine Anionbase, so sollte man im Falle des BH_4^- -Ions zu Verbindungen der Art $\text{M}[\text{M}(\text{BH}_4)_{n+m}]$, den Boranatometallaten gelangen. Sie sind auf Grund des Grimm'schen Hydridverschiebungssatzes den Halogenometallaten an die Seite zu stellen und wegen ihres hohen prozentualen Hydridgehalts und den Bindungsproblemen der M-H-Bindung von besonderem Interesse.

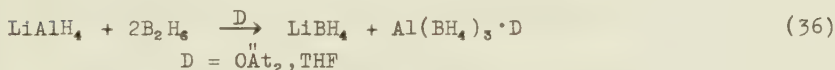
In der Literatur ¹⁰⁾ finden sich bisher Hinweise auf Boranatometallate mit den Zentralatomen (M) Li, Be, Al, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn und Cd.

Da die bisherigen Untersuchungen meist nur durch elektrochemische und präparative Befunde gesichert sind, die Existenz von Boranatoalanaten $M[Al(BH_4)_4]$ ($M = Li, Na$) in jüngster Zeit sogar in Frage gestellt wurde ⁹⁾, schien eine erneute Bearbeitung der Komplexchemie der Metallboranate mit neuen Methoden zwecks Klärung der Verhältnisse notwendig und gerechtfertigt.

2. Boranatometallate des Aluminiums und Berylliums

a. Lithium- und Natriumtetraboranatoalanat

Während W.U.NEUMEIER und G.N.SCHRAUZER ein $LiAl(BH_4)_4 \cdot OAt_2$ ³⁴⁾ und $LiAlH_4 \cdot 4BH_3 \cdot nTHF = LiAl(BH_4)_4 \cdot nTHF$ ⁶⁾ bzw. $NaAlH_4 \cdot 4BH_3 = NaAl(BH_4)_4$ ⁶⁾ beschreiben, finden E.C.ASHBY und W.E.FORSTER ⁹⁾, daß bei der stöchiometrischen Umsetzung von $LiAlH_4$ mit B_2H_6 in "Äther oder THF eine Reaktion nach (36) stattfindet.

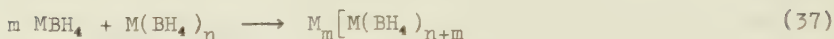


Es galt zunächst diesen Widerspruch zu klären.

α. Leitfähigkeitstitation

Die Verfolgung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Komplexbildung bietet eine gute und vielbenutzte Methode, um Wechselwirkungen zwischen Boranaten nachzuweisen, da auf Grund der Entstehung des ionogeneren Tripelhydrids nach (37) eine Erhöhung

der Leitfähigkeit zu erwarten ist.



Diese Methode hat G.N.SCHRAUZER ⁶⁾ erstmals zur Untersuchung der Reaktionen von Hydriden untereinander mit grossem Erfolg eingesetzt. Die Aussagekraft der Methode sollte aber nicht überbewertet werden, da naturgemäß Sekundärreaktionen oder Gleichgewichte mit erfaßt werden. Daher sind die aus Leitfähigkeitstitrationen erhaltenen Ergebnisse lediglich nur als Hinweise für eine mögliche Komplexbildung zu betrachten, zumal die beobachtete Leitfähigkeit immer nur von den am stärksten leitenden Teilchen determiniert wird. Folglich sollten alle durch Leitfähigkeitstitration nahegelegten Umsetzungen mit anderen Methoden überprüft und so weiter abgesichert werden.

Die konduktometrische Titration von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ mit LiBH_4 in "Äther" (Vers. 15, Abb. 7) sowie einer Suspension von NaBH_4 (Vers. 16, Abb. 7) mit ätherischer $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung lieferte deutliche Widerstandsminima beim Molenbruch 0,5.

Dieser bereits von W.U.NEUMEIER ³⁴⁾ im System $\text{LiBH}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in "Äther" gefundene Kurvenverlauf wurde somit bestätigt, er zeigt darüber hinaus, daß in den Systemen keine Verbindungen der Art $\text{M}_2[\text{Al}(\text{BH}_4)_6]$ bzw. $\text{M}[\text{Al}_2(\text{BH}_4)_7]$ berücksichtigt werden brauchen.

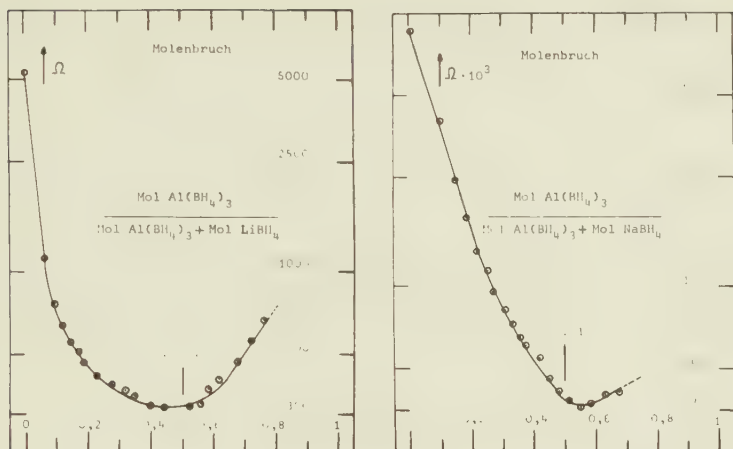


Abb. 7: Leitfähigkeitstitration von 5,45 mmol $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OAt}_2$ in 9 ml Ät₂O mit einer 0,37 m ätherischen LiBH_4 -Lösung und einer Suspension von 0,64 mmol NaBH_4 in 10 ml Ät₂O mit einer 0,035 m ätherischen $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung

β. Umsetzung von LiBH_4 und NaBH_4 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OAt}_2$

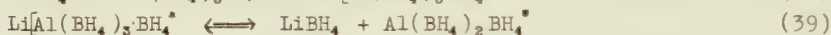
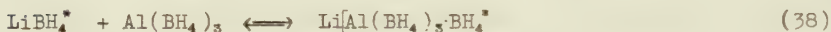
Die Versuche, aus LiBH_4 bzw. NaBH_4 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Äther ein stabiles Tetraboranatoalanat zu isolieren, verliefen jedoch erfolglos. Es zeigte sich, daß beim Einengen äquimolarer Mengen von LiBH_4 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (Vers. 17), als auch bei LiBH_4 -Überschuß (Vers. 15) bei Raumtemperatur im Hochvakuum stets $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OAt}_2$ abgespalten wird. Berücksichtigt man, daß $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OAt}_2$ bei 20° einen sehr geringen Dampfdruck besitzt (< 1 mm³⁴), so ist erklärlich, daß auch aus Gemischen der Boranate nur langsam $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OAt}_2$ abgegeben wird und diese damit ein relativ stabiles

$\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{OAt}_2$ vortäuschen können.

Ebenso konnte aus NaBH_4 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ nach einwöchiger Reaktion in Äther (Vers. 18) kein Tetraboranatoalanat isoliert werden.

γ. ^{11}B -KMR-Untersuchungen des Systems $\text{LiBH}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3/\text{Äther}$

Der aus der Konduktometrie erhaltene Hinweis auf ein mögliches Gleichgewicht ^{x)} nach (38) veranlaßte zu einer ^{11}B -KMR-Untersuchung der Boranate und ihrer Gemische in Äther (Vers. 19).



Da ein Gleichgewicht nach (38) einen Austausch der BH_4 -Gruppen nach (39) zur Folge hätte, sollte sich dies anhand der ^{11}B -KMR-Spektren nachweisen lassen.

Falls sich das Gleichgewicht langsam einstellt ($> 10^{-3}\text{sec}$) und in Lösung auf der linken Seite von (38) liegt, sollten zwei Arten von BH_4 -Gruppen zu beobachten sein ($\delta^{11}\text{B LiBH}_4 \cdot \text{At}_2\text{O} = 40,3\text{ppm}$, $I_{\text{BH}} = 81,3\text{ Hz}$; $\delta^{11}\text{B Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{At}_2\text{O} = 35,9\text{ppm}$, $I_{\text{BH}} = 86,5\text{ Hz}$). Bei bevorzugter Bildung des Boranatoalanats oder eines raschen Austausches nach (39) ist entweder ein einziges Quintett, oder ein einziges, strukturloses Signal zu erwarten.

x) Hinweise auf ein instabiles $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ wurden auch bei der Untersuchung des Systems $\text{LiAlH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ erhalten ⁴⁰⁾.

In Abbildung 8 sind die ^{11}B -KMR-Spektren des Systems (1:1) in Äther bei variabler Temperatur abgebildet.

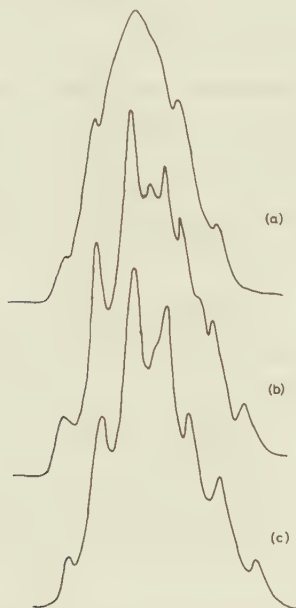


Abb. 8: ^{11}B -KMR-Spektren von LiBH_4 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (1:1) in Äther bei (a) 30° , (b) -30° , (c) -50°

Das Vorliegen eines einzigen, schwach strukturierten Quintetts bei 36,6ppm zeigt, daß bei Raumtemperatur im System das Gleichgewicht zu Gunsten des $\text{Al}(\text{BH}_4)_3^-$ -Ions verschoben ist, daneben jedoch auch Austauschvorgänge nach (39) stattfinden.

Bei tieferer Temperatur (-30° , -50°) kann das erhaltene Signal am besten aus einer Überlagerung der Quintette der Ausgangsboranate, unter Verschiebung von (38) nach links, gedeutet werden.

Der Zerfall des Komplexes bei tieferer Temperatur ist zunächst unerwartet, könnte jedoch durch einen Entropieeffekt erklärt werden, da sowohl LiBH_4 , als auch $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ "Ätherate bilden, und damit bei tieferer Temperatur der Zustand höherer Ordnung (Abnahme der Gesamteilchenzahl im System) begünstigt wird.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit PMR-Untersuchungen an den Systemen LiX ($\text{X} = \text{BH}_4^-, \text{Cl}^-, \text{H}^-$)/ $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in "Äther" ⁴¹), sodaß die Existenz eines - zwar labilen - $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ in "Äther" gesichert ist.

Wie ¹¹B-KMR-Spektren von Gemischen aus LiBH_4 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ im Verhältnis 2:1 bzw. 1:2 zeigten, brauchen dabei keine Verbindungen $\text{Li}_2[\text{Al}(\text{BH}_4)_6]$ bzw. $\text{Li}[\text{Al}_2(\text{BH}_4)_7]$ berücksichtigt werden. Sie können am besten durch Überlagerung eines zusätzlichen Quintetts mit dem bei einer 1:1 Zusammensetzung gefundenen, gedeutet werden, was in "Übereinstimmung mit den konduktometrischen Befunden steht.

8. ¹¹B-KMR-Untersuchungen des Systems $\text{LiAlH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{THF}$

Die Kernresonanzspektren von Mischungen aus LiAlH_4 und " BH_3 " (Vers. 20) in den Verhältnissen 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4 in THF bei Raumtemperatur bestätigen den von ASHBY et al. ⁹⁾ gefundenen Zerfall nach (36).

Während im System $\text{LiAlH}_4:\text{BH}_3 = 1:1$ ein scharfes, bis zur Grundlinie strukturiertes Quintett der chemischen Verschiebung

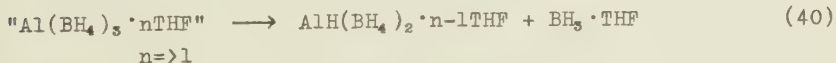
$\delta^{11}\text{B} = 41,8\text{ppm}$ ($I_{\text{BH}} = 81,2\text{ Hz}$) auftritt, das freiem LiBH_4 ent-

spricht (das IR-Spektrum der THF-Lösung zeigt außerdem die charakteristischen Banden für LiBH_4 und $\text{AlH}_3 \cdot n\text{THF}$ bei 2200 und 1740 cm^{-1} , jedoch keine Anzeichen für eine BHAl -Schwingung) verbreitert sich das ^{11}B -Signal successive mit steigendem " BH_3 "-Gehalt der Lösung um beim Molverhältnis $\text{LiAlH}_4:\text{BH}_3 = 1:4$ praktisch strukturlos zu werden (Abb. 9).



Abb. 9: ^{11}B -KMR-Signal des Systems $\text{LiAlH}_4/\text{BH}_3$ (1:4) in THF

Dies ist auf einen verstärkten BH_4 -Austausch zwischen LiBH_4 und " $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{THF}$ " zurückzuführen. Das Auftreten eines Quartetts bei 0,6ppm zeigt dabei, daß im System schon eine Abspaltung von BH_3 -Gruppen etwa nach (40) stattgefunden hat.



Dieser nucleophile Angriff von THF auf die BH_4 -Gruppe (40) wurde bereits von H.SUCHY ²³⁾ im System $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^{\text{At}}_2 / n \cdot \text{THF}$ beobachtet. Bei überschüssigem THF ($n > 1$) war mit einer Verdrängung der schwächeren Base O^{At}_2 durch die stärkere Base THF als Nebenreaktion eine Abspaltung von BH_3 -Gruppen verbunden.

Bei tieferer Temperatur (-20°) zeigten die Spektren die gleiche Strukturierung des Signals, wie sie im System $\text{LiBH}_4 / \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Äther beobachtet wurden.

e. Diskussion

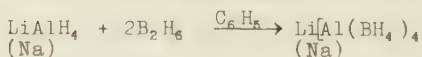
Tripelhydride des Lithiums (und Natriums) sind bei Raumtemperatur instabil, wobei der Zerfall der Komplexe im polareren Medium THF anscheinend stärker als in Äther erfolgt. Damit ist zu Gunsten der Ashby'schen Befunde ⁹⁾ entschieden.

Die von W.U.NEUMEIER ³⁴⁾ und G.N.SCHRAUZER ⁶⁾ beschriebenen Verbindungen sind nur als Folge von Austauschprozessen in einem polaren Medium aufzufassen und als solche nicht definiert.

b. Ammoniumtetraboranatoalanate

Da die Solvatationsenergie des LiBH_4 und die Bildungsenthalpie des $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^{\text{At}}_2$ aus $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und At_2O ($\Delta H = 29 \text{ Kcal/Mol}$ ²³⁾) den Zerfall des Tetraboranats fördern werden, wurde versucht, durch Verwendung eines unpolaren Mediums (Benzol) Solvatationseffekte zu vermeiden und eine Stabilisierung des $\text{Al}(\text{BH}_4)_4$ -Anions

Während der Drucklegung konnten die solvatfreien Komplexe gemäß



als thermisch instabile, selbstentzündliche, freifließende Pulver synthetisiert werden.

durch die großvolumigen quartären Ammoniumkationen $(R_3NR')^+$ und $(R_4N)^+$ zu erreichen.

α. Leitfähigkeitstiteration

Tropft man zu einer Suspension des $(R_3NR')BH_4$ in Äther eine ätherische $Al(BH_4)_3$ -Lösung, so sinkt der Widerstand in der Zelle bis zum Molenbruch 0,5 (Vers. 21, Abb. 10).

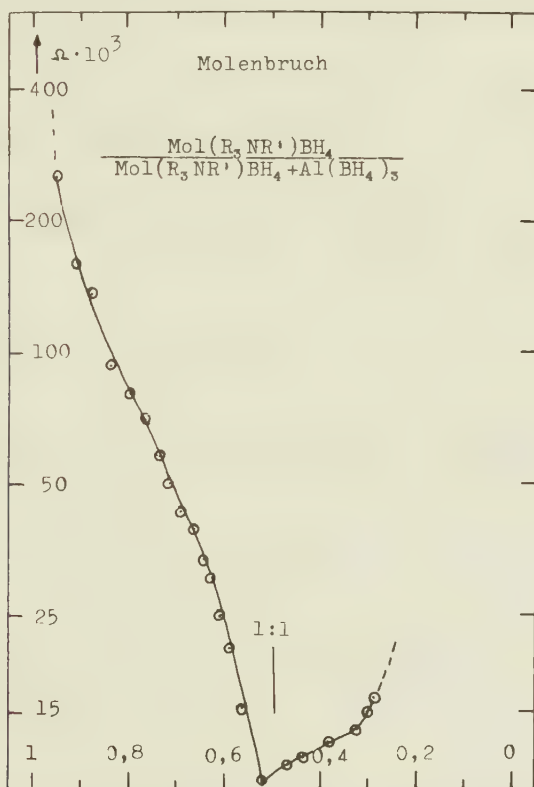
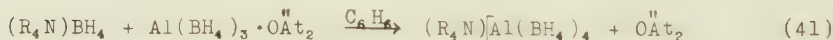


Abb. 10: Leitfähigkeitstiteration von 1,11 mMol $(R_3NR')BH_4$ mit 0,11 m ätherischer $Al(BH_4)_3$ -Lösung

Dabei geht das Ammoniumboranat langsam in Lösung und es entsteht eine trübe Emulsion. Da das "Auflösen" des $(R_3NR')BH_4$ durch Komplexbildung erklärt werden kann (es ist in $\overset{''}{At}_2O$ schwer löslich), wurde versucht, das Reaktionsprodukt zu gewinnen.

ß. Darstellung aus Ammoniumboranat und Aluminiumboranat-Ätherat

Bei der Umsetzung der Ammoniumboranate $(R_3NR')BH_4$ (Vers. 22) und $(R_4N)BH_4$ (Vers. 23) mit $Al(BH_4)_3 \cdot \overset{''}{O}At_2$ in benzolischer Lösung fallen die entsprechenden Tetraboranatoalanate $(R_3NR')[Al(BH_4)_4]$ (V) und $(R_4N)[Al(BH_4)_4]$ (VI) quantitativ als schwere Öle an. Dabei zeigte sich, daß der Solvatäther des $Al(BH_4)_3 \cdot \overset{''}{O}At_2$ durch die BH_4 -Gruppe (Vers. 23) nach (41) verdrängt wird in Übereinstimmung mit einer Basizitätsskala $\overset{''}{At}_2O < BH_4^- < NMe_3 < AlH_4^-$ (vgl. Vers. 6 und 9).



Eine Ablösung von BH_3 -Gruppen nach (42) trat auch als Nebenreaktion nicht auf.



Die isolierten Ammoniumtetraboranatoalanate halten hartnäckig Lösungsmittel fest, wie die Werte der Tabelle 6 zeigen ^{x)}.

^{x)} Alle im Folgenden dargestellten Ammoniumboranatometallate zeigten, daß sie hartnäckig Benzol einschließen.

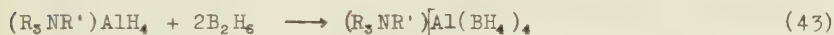
Tabelle 5: Berechnete und gefundene Analysenwerte für
V bzw. $V \cdot O\ddot{A}t_2$ und VI bzw. $VI \cdot O\ddot{A}t_2$

	ber.V	ber. $V \cdot O\ddot{A}t_2$	gef.	ber.VI	ber. $VI \cdot O\ddot{A}t_2$	gef.
Al	5,6	4,86	3,8	8,21	6,72	8,0
B	9,12	7,78	5,6	13,15	10,73	12,0
H ⁻	3,32	2,87	2,25	4,86	3,98	4,4

Das gefundene H⁻:B:Al-Verhältnis von 14,9:3,8:1,0 (für VI)
bzw. 16,0:3,7:1,0 (für V) entspricht weitgehend dem geforderten
von 16:4:1 für einen 1:1-Komplex.

γ. Darstellung aus Ammoniumalanat und Diboran

Die Darstellung von V sollte auch bei einer Reaktion nach (43)
gelingen.



Bei der Reaktion in Benzol/Pentan fiel zunächst (Vers. 24) ein
farbloses, öliges Produkt an, (die Leitfähigkeit der Lösung
fällt mit Beginnen der Trübung sprunghaft), dessen Analyse einen
(R_3NR')AlH(BH₄)₃ entsprach. Nachdem dieses schwer lösliche
Produkt nochmals mit weiterem B₂H₆ bei Raumtemperatur umgesetzt
worden war, ergab die erneute Analyse (nach einstündigem Abziehen
alles Flüchtigen im Hochvakuum) ein hydridreicheres Produkt
(gef. 3,12, ber. V 3,32).

Wegen der unbefriedigenden Analysenwerte wurde die B₂H₆-Aufnahme
durch (R_3NR')AlH₄ quantitativ untersucht (Vers. 25). Dabei zeigte

sich, daß bei 20-25° 4,9 mMol (R_3NR')AlH₄ innerhalb von zwei Stunden (unter einem Druck von 400-100 Torr) 9,94 mMol B₂H₆ aufnehmen, was der berechneten Menge von 9,8 mMol sehr gut entspricht. Das Reaktionsprodukt war in Benzol schwer löslich. Damit ist die Bildung eines $Al(BH_4)_4^-$ -Ions nach (43) bewiesen.

Die Identität der nach (41) und (43) erhaltenen Produkte zeigt sich auch durch deren IR-Spektren ^{x)}, die vollkommen identisch sind. So findet sich im Spektrum des nach (43) erhaltenen Tetraboranatoalanats (Abb. 12, Seite 54) keine Absorptionen im Bereich von 1900-1800 cm⁻¹, wodurch das Vorliegen von Al-H haltigen Produkten, wie $(R_3NR')[AlH(BH_4)_3]$ ausgeschlossen werden kann, was auch die stöchiometrische B₂H₆-Aufnahme von zwei Mol B₂H₆ pro Mol Ammoniumalanat fordert.

c. Ammoniumtriboranatoberyllate

Es war auf Grund der beim Element Aluminium gefundenen Verhältnisse naheliegend, das Verhalten von Be(BH₄)₂ gegenüber den Ammoniumboranaten zu prüfen, da hier wegen der Schrägbeziehung im Periodensystem analoge Verhältnisse erwartet werden durften. Dies demonstrieren auch die ähnlichen Akzeptoreigenschaften von Al(BH₄)₃ und Be(BH₄)₂ gegenüber der Neutralbase PMe₃ ³⁷⁾³⁶⁾.

x) Eine Diskussion des IR-Spektrums findet sich im Abschnitt II, 2e, β.

α. Leitfähigkeitstiteration

Konduktometrische Untersuchungen im System $\text{LiBH}_4/\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ in "Äther" ³⁴⁾ und Tetrahydrofuran ⁶⁾ zeigten, daß zwischen den Boranaten nur geringe Wechselwirkungen auftreten, wobei auf die Existenz eines $\text{LiBe}(\text{BH}_4)_3$ geschlossen wurde. Versuche zur Isolierung der Komplexe verliefen jedoch negativ ⁶⁾.

Die im System $(\text{R}_3\text{NR}')\text{BH}_4/\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ in "Äther" durchgeführte Titeration bestätigte jedoch die Komplexbildung im Molverhältnis 1:1 (Abb. 11, Vers. 26).

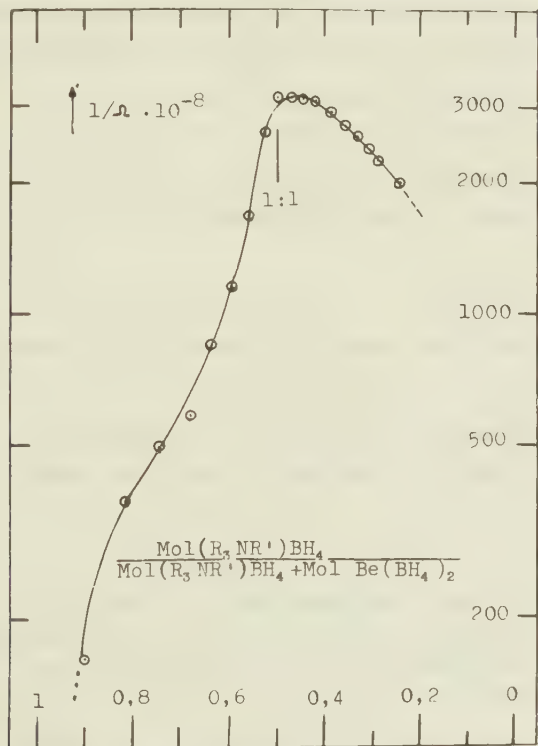
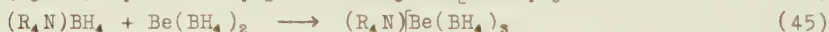
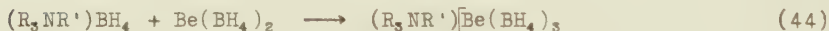


Abb. 11: Leitfähigkeitstiteration von 0,556 m Mol $(\text{R}_3\text{NR}')\text{BH}_4$ mit 0,064 m ätherischer $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ -Lösung

Das vorgelegte, suspendierte $(R_3NR')BH_4$ wandelte sich im Verlauf der Zugabe der $Be(BH_4)_2$ -Lösung in eine Emulsion um, aus der sich ein öliges Produkt abschied. Dies legte nahe, daß ein $(R_3NR')[Be(BH_4)_3]$ im Gegensatz zu $Li[Be(BH_4)_3]$ präparativ faßbar ist.^{x)}

β. Darstellung

Die Darstellung der Komplexe $(R_3NR')[Be(BH_4)_3]$ (VII) und $(R_4N)[Be(BH_4)_3]$ (VIII) gelingt nach (44) und (45) durch Aufkondensieren der stöchiometrischen Mengen $Be(BH_4)_2$ auf die benzolischen Lösungen der Ammoniumboranate (Vers. 27 und 28).

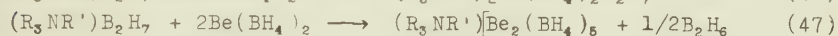


Dabei geht das benzolunlösliche $Be(BH_4)_2$ in Lösung und es entstehen nahezu quantitativ die Komplexe (VII) bzw. (VIII) ($Be(BH_4)_2$ -Verbrauch: 100 bzw. 96%). VIII fällt dabei als benzolunlösliches "Öl" aus, kann jedoch durch Reinigung mit Pentan und "Trocknen" im Hochvakuum kristallin erhalten werden.

^{x)} Konduktometrische Untersuchungen im System $(R_3NR')AlH_4/Be(BH_4)_2$ in "Äther" zeigten ein analoges Versuchsergebnis, wie oben beschrieben. Dies legt die Bildung von $(R_3NR')[AlH_4Be(BH_4)_2]$ nahe.

d. Tri-n-octyl-n-propylammonium-pentaboranato-diberyllat

Um das Donorverhalten der Anionbase $B_2H_7^-$ gegenüber $Be(BH_4)_2$ zu untersuchen, setzten wir $(R_3NR')B_2H_7$ mit überschüssigem $Be(BH_4)_2$ (Vers. 29) um. Gemäß der Stöchiometrie der Reaktion (vgl. Tab. 16, Seite 116) wird dabei kein 1:1-Komplex nach (46) gebildet, sondern die Reaktion verläuft unter B_2H_6 -Abspaltung zum Ammonium-pentaboranato-diberyllat IX nach (47).



Die intermediäre Bildung eines $(R_3NR')[Be(BH_4)_2 \cdot B_2H_7]$ nach (46) und dessen Folgereaktion zum Diberyllat-Ion kann dabei nicht ausgeschlossen werden, erscheint jedoch unwahrscheinlich (vgl. hierzu Vers. 35).

Für die Bildung des bezüglich seiner Zusammensetzung ungewöhnlichen, zweikernigen Boranatoberyllats muß die stabilisierende Wirkung des extrem großen Kations und die hohe Lewis-Acidität des $Be(BH_4)_2$ (Verdrängung von BH_3 aus $B_2H_7^-$) verantwortlich gemacht werden. Ähnliche Ergebnisse erzielten P.HAGENMÜLLER und M.RAULT⁴²⁾ bei der Umsetzung von KBH_4 mit $Zn(BH_4)_2$ zu $K_2[Zn_2(BH_4)_8]$, während bei Verwendung von $LiBH_4$ oder $NaBH_4$ als Base nach WINTER⁴³⁾ die einfachen 1:1-Komplexe $MZn(BH_4)_2$ anfallen.

e. Eigenschaften der Ammoniumboranatoalanate und -beryllate

α. Löslichkeit und thermische Stabilität

In Tabelle 6 sind die Löslichkeiten der Tetraalkylammoniumboranatoalanate und -beryllate in unpolaren Medien und THF eingetragen. Sie nimmt für Tri-n-octyl-n-propylammonium-Verbindungen in Benzol mit steigender Größe des Anions ab. Dies zeigt sich z.B. auch im Lösungsverhalten von $(R_3NR')[Be(BH_4)_3]$ und $(R_3NR')[Be_2(BH_4)_5]$ wodurch der Unterschied der nach (44) und (47) gebildeten Produkte erhärtet wird.

Tabelle 6: Löslichkeit und Schmelzpunkte der Ammoniumboranatoalanate und -beryllate

Verbindung	THF	Benzol	Pentan	Fp. (Zers.)
$(R_3NR')[Al(BH_4)_4]$	+	(+)	-	(Öl)
$(R_4N)[Al(BH_4)_4]$	+	-	-	(wachsartig)
$(R_3NR')[Be(BH_4)_3]$	+	+	-	(Öl)
$(R_3NR')[Be_2(BH_4)_5]$	+	-	-	(Öl)
$(R_4N)[Be(BH_4)_3]$	+	-	-	40°

Neben der Löslichkeit spricht auch die thermische Stabilität der Verbindungen gegen ein Gemisch der Ausgangsboranate. So konnte in keinem Fall bei Raumtemperatur die Abspaltung der im Hochvakuum leicht flüchtigen Metallboranate $Al(BH_4)_3$ ^{x)} bzw. $Be(BH_4)_2$ beobachtet werden. Wie bei den 1:1-Addukten von $Al(BH_4)_3$ mit

^{x)} oder B_2H_6 bei dem nach (43) gewonnenen Produkt

Neutralbasen ³⁷⁾ beginnt jedoch ab 50° eine Zersetzung der Komplexe unter Abspaltung von Borwasserstoff und Wasserstoff. So zeigte ein drei Stunden bei 50° im Hochvakuum belassenes Ammoniumboranatoalanat (Vers. 24) ein Absinken des Hydrid- und Borgehalts von 3,12 bzw. 7,46% auf 2,73 bzw. 6,42%, während der Aluminiumwert nahezu konstant blieb. Dadurch ist ein Zerfall in die Ausgangsboranate (R_3NR')BH₄ und Al(BH₄)₃ auch bei höherer Temperatur ausgeschlossen.

β. IR-Spektren der Ammoniumboranatoalanate und -beryllate

Die infrarotaktiven BH- und MHB-Schwingungen der dargestellten Komplexe sind mit denen, der solvatreien Metallboranate und typischen Neutraldonoraddukten in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: BH und MHB-Schwingungen von Boranatoalanaten und -beryllaten (cm⁻¹)

Verbindung	ν BH ₂	ν MH ₂ B	δ BH ₂
Al(BH ₄) ₃ ²⁶⁾ a)	2549	2154	
Al(BH ₄) ₃ · OAt ₂ b)	2495 st 2430 st	2130 st	1120 st
(R ₃ NR') [Al(BH ₄) ₄ b) c)	2470 st 2405 st	2225 m 2150 st	1115 st
(R ₃ NR') [Al(BH ₄) ₄ b) d)	2470 2410	2230 2145	1115
(R ₄ N) [Al(BH ₄) ₄ e)	2470 st 2410 st	2230 m 2145 st	1115 st
Be(BH ₄) ₂ ³⁵⁾ a)	2465 2440	2180	
Be(BH ₄) ₂ · PMe ₃ f)	2470 st 2405 st	2230 m 2150 st	1130 st
(R ₃ NR') [Be(BH ₄) ₃ b)	2440 2400	2240 2170	1125
(R ₃ NR') [Be ₂ (BH ₄) ₅ b)	2450 st 2410 st	2250 m 2180 st	1130 st
(R ₄ N) [Be(BH ₄) ₃ e)	2440 st 2400 st	2240 m 2175 st	1125 st

a) Gas, b) Ölfilm, c) Produkt aus (43), d) Produkt aus (41),
e) in Nujol, f) Werte aus einer Abbildung entnommen

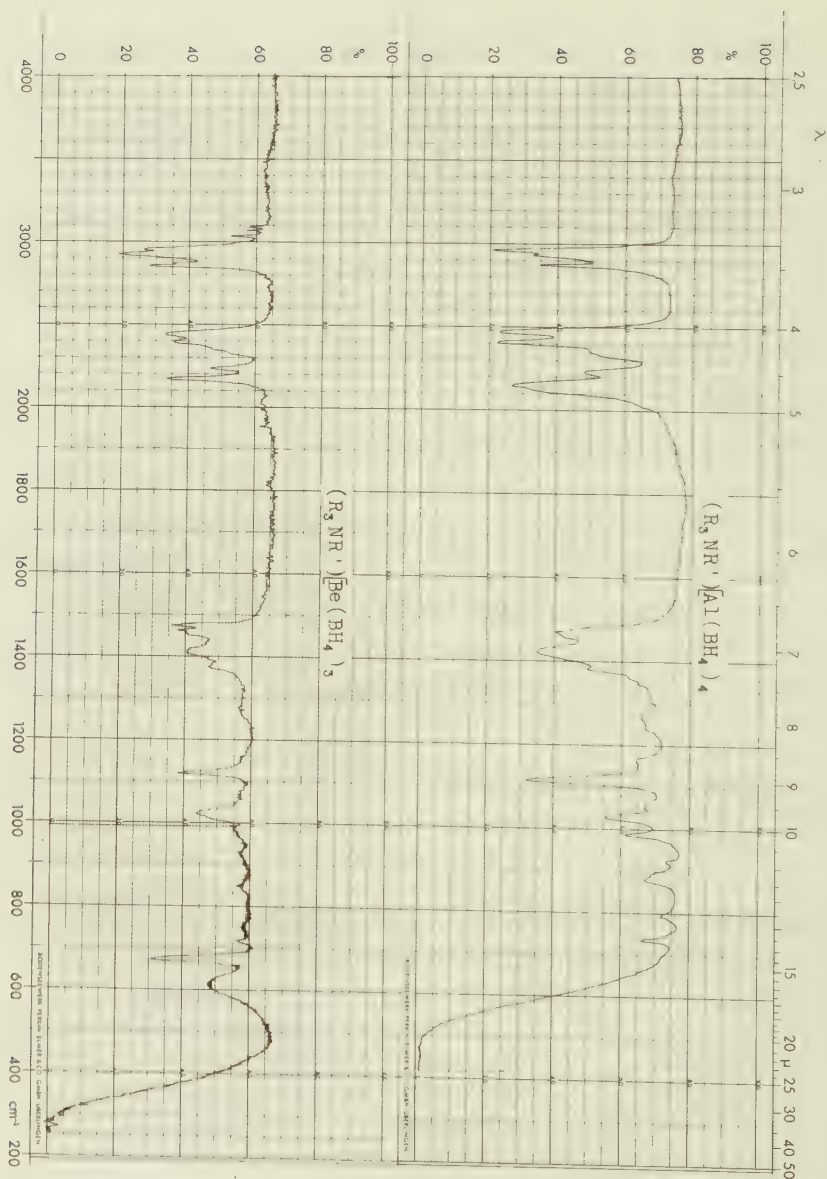


Abb. 12: IR-Spektrum des $(R_3NR')[Al(BH_4)_4]$ und des $(R_3NR')[Be(BH_4)_3]$ (Ölfilme)

Bei der Addition einer Neutral oder Anionbase an das Metallatom eines Metallboranats wird sowohl dessen Hybridisierung, als auch die Polarisierung der Metall-Wasserstoff-Bindung erhöht. Beide Effekte haben eine Lockerung der M-H-Bindung zur Folge, wodurch eine Verschiebung der Brückenfrequenzen nach kleineren Wellenzahlen hervorgerufen werden sollte. Darüber hinaus sollte die terminale BH_2 -Valenzschwingung gleichsinnig verschoben werden, da die B-H-Bindung im geladenen $\text{M}(\text{BH}_4)_{n+m}^{m-}$ -Ion (auf Grund der größeren Elektronegativität des Wasserstoffatoms wird dieser Effekt verstärkt auftreten) im Vergleich zum ungeladenen $\text{M}(\text{BH}_4)_n$, nun ebenso geschwächt wird.

Beide Effekte werden durch die Lagen der BH- und BHM-Valenzschwingungen in den Ammoniumboranatometallaten bestätigt. So sinkt z.B. die terminale BH_2 -Schwingung beim $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ von 2440 cm^{-1} um ca. 40, beim $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ von 2549 cm^{-1} um ca. 80 Wellenzahlen ab. Weniger ausgeprägt gilt dies für die BHM-Valenzschwingungen ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$).

Das Auftreten einer symmetrischen und antisymmetrischen BH-Valenzschwingung zeigt dabei das Vorliegen von endständigen BH_2 -Gruppen (oder BH_3 -Gruppen) an (vgl. Strukturen Seite 59).

Das Fehlen der charakteristischen Absorptionsbande für salzartige Boranate, wie sie bei den eingesetzten Ammoniumboranaten für die BH-Valenzschwingung (2260 Sch st, 2200 sst, 2130 Sch m) gefunden wird, beweist überdies, daß die isolierten Verbindungen keine Gemische sind, sondern als echte Anion-Komplexe aufzufassen sind.

Da die IR-Spektren der Boranatoalanate und -beryllate untereinander nahezu identisch sind, darüber hinaus aber auch dem des

$\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{PMe}_3$ ³⁶⁾ gleichen, läßt dies auf einen analogen Aufbau der Anion- und Neutraldonor-Komplexe von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ schließen.

γ. ¹¹B-KMR-Spektren der Ammoniumboranatoalanate und -beryllate

Während das Infrarotspektrum eine "Momentaufnahme" der Komplexe liefert, kann die im Vergleich dazu langsamere ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie nur den Zustand des Moleküls über einen Zeitraum von etwa 10^{-3} Sekunden beschreiben. Damit können aber endständige und Brückenwasserstoffatome nicht mehr unterschieden werden, wenn - wie z.B. im $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ - durch einen Tunneleffekt oder eine Rotation der BH_4 -Gruppen die H-Atome einander äquivalent werden ⁴⁴⁾.

So kann das ¹¹B-Spektrum aus obigem Grund nur die Äquivalenz aller BH_4 -Gruppen anzeigen, wobei bei Äquivalenz aller BH_4 -Gruppen im Komplexanion nur ein einziges 1:4:6:4:1-Quintett erscheinen sollte. Die chem. Verschiebung sollte wegen der stärkeren Abschirmung in den Anionkomplexen gegenüber den neutralen Metallboranaten höhere δ-Werte ergeben.

Tabelle 8: ¹¹B-KMR-Daten von Boranaten des Aluminiums und Beryllium

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	I_{BH} [Hz]	Struktur	Lösungsmittel
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ¹⁷⁾	37	86	Quintett	
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{OÄt}_2$	35,9	86,5	"	"Äther
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot n\text{OÄt}_2$	34,6	84,2	"	"
$(\text{R}_3\text{NR}')[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]_a$	33,1	78,8	"	Emulsion in Benzol
$(\text{R}_4\text{N})[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]_b$	34,3	85,3	"	THF
$(\text{R}_3\text{NR}')[\text{Be}(\text{BH}_4)_3]$	34,7	80,4	"	Benzol
$(\text{R}_3\text{NR}')[\text{Be}_2(\text{BH}_4)_5]$	35,1	83	"	THF
$(\text{R}_4\text{N})[\text{Be}(\text{BH}_4)_3]$	35,9	82,7	"	"

a) gewonnen nach (43), b) gewonnen nach (41)

Wie Tabelle 8 und das als Beispiel abgebildete Spektrum (Abb. 13) zeigt, wird die Äquivalenz der BH_4 -Gruppen bestätigt.

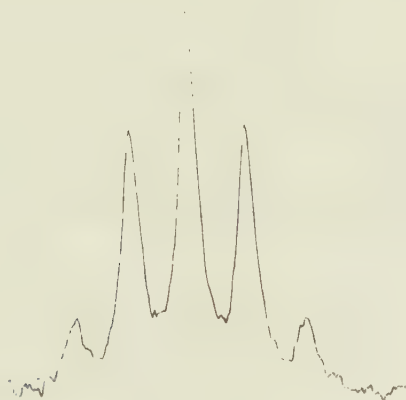


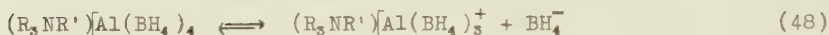
Abb. 13: ^{11}B -KMR-Spektrum des $(\text{R}_3\text{NR}')[\text{Be}_2(\text{BH}_4)_5]$ in THF

Damit ist die Bildung der Boranato-Komplexe bei den Reaktionen (41), (43), (44) bzw. (45) und (47) durch physikalisch-chemische Methoden - wie IR- und ^{11}B -KMR-Spektroskopie - bewiesen.

Die erwartete "Änderung in der chem. Verschiebung beim "Übergang vom Boranat zum Boranatometallat konnte jedoch nicht beobachtet werden. Dies kann daran liegen, daß die Vergleichswerte für $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ aus ätherischen Lösungen erhalten wurden (in denen durch Ätheratbildung bereits Komplexe vorliegen) und so nicht als Bezugswerte zutreffen.

Da die Einzelsignale des BH_4 -Quintetts bei den Boranatometallaten nicht bis zur Grundlinie zurückgehen und auch relativ breit sind,

im Gegensatz zu den scharfen Spektren einfacher Alkali- und Ammoniumboranate, dürften im Lösungsmittel - beispielsweise für $(R_3NR')Al(BH_4)_4$ - auch Austauschprozesse nach (48) ^{x)} oder (49) stattfinden,



wobei (49) wegen der Eigenschaften der Komplexe weniger wahrscheinlich ist.

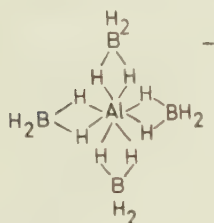
Eine Alternative hierzu könnten aber auch zeitlich verschieden vorliegende Strukturzustände sein, wie jüngste Untersuchungen an $Al(BH_4)_3$ zeigten. Die "Änderung der Form des PMR-Signals für flüssiges $Al(BH_4)_3$ von einem einzigen breiten Signal bei Raumtemperatur zu einem scharfen Quartett (nach längerem Erwärmen auf 25-90°) wurde von P.C.MAYBURY und J.E.AHNELL ⁴⁵⁾ als ein Hinweis auf eine mögliche "Änderung der Struktur des $Al(BH_4)_3$ von einer prismatischen zu einer octaedrischen Anordnung der Brücken-H-Atome um das Al-Atom gedeutet. Ein ähnliches Ergebnis legten auch Austauschversuche von $Al(BH_4)_3$ mit B_2D_6 nahe ⁴⁶⁾.

8. Zur Struktur der Boranatoalanate und -beryllate

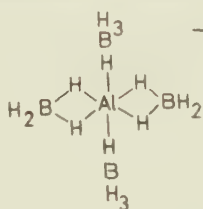
Weil die Zentralatome Al und Be in den Boranatometallaten bei Annahme von MH_2B -Brücken die ungewöhnlich hohe Koordinationszahl

^{x)} Eine echte Dissoziation wird z.B. auch beim $Al(BH_4)_3$ in THF ⁶⁾ wegen der hohen el. Leitfähigkeit des Systems angenommen.

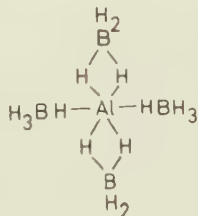
von acht (Tetraboranatoalanate) und sechs (Boranatoberyllate) erreichen würden (i), ist es üblich die Systeme durch die mesomeren Grenzstrukturen (j), (k) zu beschreiben, wie sie auch für $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^{\text{At}}_2$ ⁴⁷⁾ und $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{PMe}_3$ ³⁶⁾ diskutiert werden.



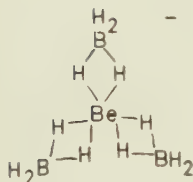
(i)



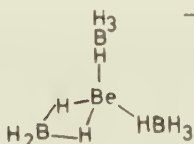
(j)



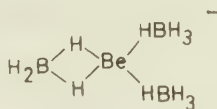
(k)



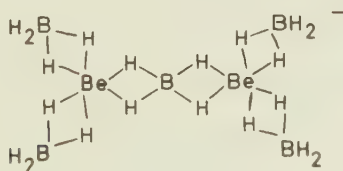
(i)



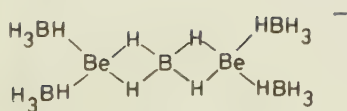
(j)



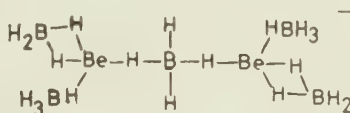
(k)



(i)



(j)



(k)

Damit wird auch die "Äquivalenz der BH_4 -Gruppen, wie sie die Kernresonanz fordert, berücksichtigt. Das Rotieren der Liganden würde bei einer Komplexbildung durch die Lockerung der MHB-Bindung erleichtert, sodaß das Brücken H-Atom nun in verstärktem Maße dem Akzeptor BH_3 im Molekül zur Verfügung steht.

Wie Strukturuntersuchungen am $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ⁴⁸⁾⁴⁹⁾ zeigten, ist es jedoch prinzipiell möglich, daß im festen Zustand auch höhere Koordinationszahlen als sechs beim Aluminium und vier beim Beryllium auftreten können, sodaß die mesomeren Strukturen (j) und (k) nur den Zustand des Moleküls beschreiben, wie er sich aus IR- und ¹¹B-KMR-Untersuchungen ergibt.

3. Boranatometallate des Zirkons, Hafniums und Thoriums

Für die Darstellung stabiler Tripelhydride von Nebengruppenelementen schienen die Boranate der IV. Gruppe, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ sowie des Aktinidenelements Thorium besonders geeignet, da die Reduktion der vierwertigen Stufe (im Gegensatz zu den Boranaten der II. und VIII. Nebengruppe wie $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ und $\text{Fe}(\text{BH}_4)_2$) wegen ihrer hohen Stabilität wenig wahrscheinlich ist. Außerdem war eine Zunahme der Stabilität der Komplexe im Vergleich zu den Boranatoalanaten und -beryllaten zu erwarten, da diese maßgeblich vom Ionenpotential (Ionenradius:Ladung des Zentralmetallatoms) beeinflusst wird, das bei diesen Elementen günstiger als bei den beiden Hauptgruppenelementen liegt.

a. Das System $\text{LiBH}_4/\text{M}(\text{BH}_4)_4$ in Äther (M = Zr, Hf)

α. Leitfähigkeitstiteration

Tropft man zu einer Lösung von $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ in Äther eine ätherische LiBH_4 -Lösung, so fällt der Widerstand des Systems sprunghaft um zwei Zehnerpotenzen. Eine quantitative Durchführung zur Bestimmung von Extremwerten war jedoch nicht durchführbar, da die ätherische $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ -Lösung (ca. 0,021 m) bei Raumtemperatur nicht ohne Zersetzung gehandhabt werden konnte. Dies kann daran liegen, daß keine Stabilisierung des Boranats durch Ätheratbildung erfolgt. So ist in der Literatur ⁵⁰⁾ bisher noch kein Ätherat des $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ beschrieben.

β. Umsetzung von LiBH_4 mit $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ in Äther

Engt man eine - bei Raumtemperatur klare - äquimolare Lösung der Boranate bei -78° im Hochvakuum ein, so fällt ein spezifisch schwereres Ätheratöl an ^{x)} (Vers. 30). Die Analysenwerte des mehrmals mit Äther bei -78° ausgewaschenen Öles zeigten ein Verhältnis von $\text{H}^-:\text{Hf}:\text{Li} = 19,6:1:0,8$, was dem theoretischen von $20:1:1$ für ein $\text{Li}[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$ gut entspricht. Die Darstellung definierter Ätherate durch Abbau bei Temperaturen zwischen -80° und -20° scheiterte, da das Produkt successive neben Äther auch $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ abspaltete (Vers. 31) und die graphische Darstellung des

^{x)} Das gleiche Verhalten konnte auch im System $\text{LiBH}_4/\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{Ät}_2\text{O}$ beobachtet werden.

Abbaus einen nahezu linearen Verlauf ergab (Abb. 14).

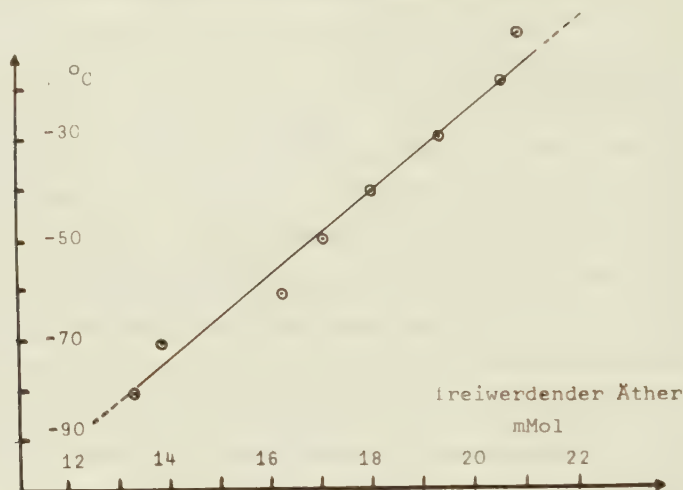
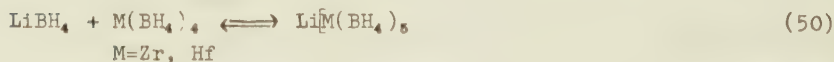


Abb. 14: "Ätherabbau an $\text{Li}[\text{Hf}(\text{BH}_4)_6] \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ zwischen -80° und -20°

Die Bildung eines echten Komplexes wird dabei durch die ^{11}B -KMR-Spektren der Systeme $\text{LiBH}_4/\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{LiBH}_4/\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ im Verhältnis 1:1 in "Äther gestützt, die bei Raumtemperatur ein gut ausgeprägtes Quintett bei 13,5ppm, $I_{\text{BH}} = 85,2 \text{ Hz}$ und 15,4ppm, $I_{\text{BH}} = 85,5 \text{ Hz}$ zeigen, was auf eine weitgehende Verschiebung des Gleichgewichts (50) nach rechts hinweist. (Abb. 15).



Da bei geringem "Überschuß an LiBH_4 (1,2:1) das Signal strukturlos wird, jedoch noch keine Signale bei 38 - 40ppm (LiBH_4) erscheinen, könnte dies das Vorliegen von höherzähligen Komplexen wie $\text{Li}_2\text{M}(\text{BH}_4)_6$

anzeigen, für die ein rascher BH_4 -Austausch mit im Gleichgewicht stehenden LiBH_4 zu diskutieren ist.

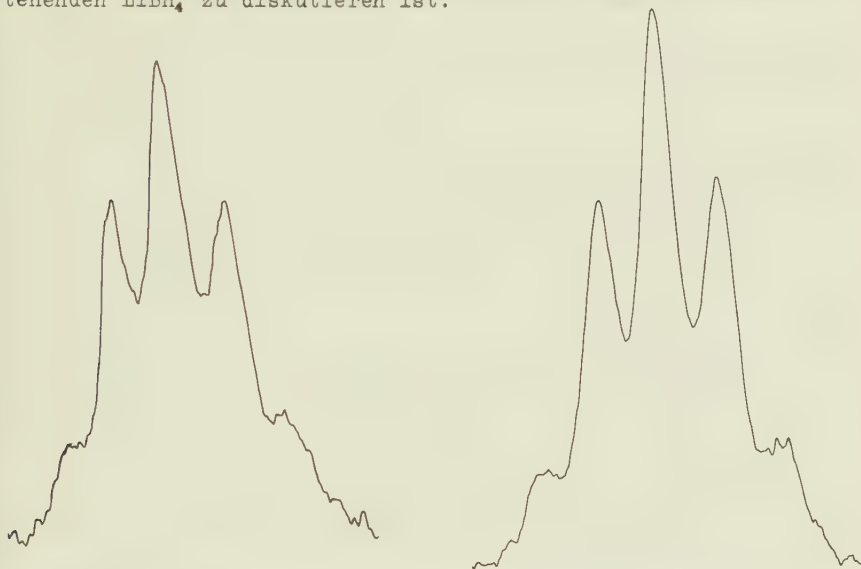
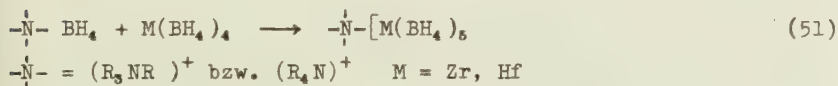


Abb. 15: ^{11}B -KMR-Spektren von $\text{Li}[\text{Zr}(\text{BH}_4)_5]$ (a) und $\text{Li}[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$ (b)

b. Ammonium-pentaboranato-zirkonate und -hafnate

Im Gegensatz zu den instabilen Lithium-boranato-hafnaten gelang die Synthese von stabilen Komplexen wiederum durch Verwendung der großvolumigen Kationen. In Tabelle 9 sind die durch Umsetzung der solvاتفreien Metallboranate mit benzolischen Lösungen der Ammoniumboranate nach (51) eingetragen.

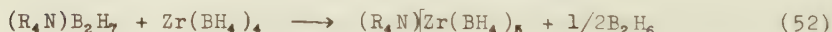


Wie die Stöchiometrie aller Reaktionen zeigte, entstehen dabei als stabilste Komponenten die 1:1-Addukte ^{x)}, die im Falle der Tetrabutylammoniumderivate auch als kristalline Festkörper erhalten werden können.

Tabelle 9: Molare Umsetzungsverhältnisse bei der Darstellung von Pentaboranato-zirkonaten und -hafnaten

Vers.Nr.	Verbindung	$\frac{\text{BH}_4^-}{\text{M}(\text{BH}_4)_4}$ einges.	$\frac{\text{BH}_4^-}{\text{M}(\text{BH}_4)_4}$ verbr.
32	$(\text{R}_3\text{NR})[\text{Zr}(\text{BH}_4)_5]$	1:1	1:0,99
33	$(\text{R}_4\text{N})[\text{Zr}(\text{BH}_4)_5]$	1:1	1:0,98
36	$(\text{R}_3\text{NR}')[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$	1:1,1	1:0,99
37	$(\text{R}_4\text{N})[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$	1:1	1:0,99

Der Hinweis auf die Nichtexistenz eines $\text{Hf}_2(\text{BH}_4)_9^-$ -Ions aus Versuch 36 (Umsetzung mit überschüssigem Hafniumboranat) bestätigte sich auch bei der Reaktion von $(\text{R}_4\text{N})\text{B}_2\text{H}_7$ mit überschüssigem $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ (Vers. 35), die nach (52) verlief.



^{x)} Hinweise auf die Bildung eines $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Zr}(\text{BH}_4)_6]$ wurden bei der Umsetzung der Boranate ($\text{BH}_4^-:\text{Zr}(\text{BH}_4)_4 = 2:1$) in Benzol erhalten, jedoch war es nicht möglich, dieses in reiner Form zu isolieren. Im ¹¹B-KMR-Spektrum zeigte sich neben einem Quintett bei 9,3ppm ($I_{\text{BH}} = 83,7 \text{ Hz}$) ein Signal bei 22,9ppm das auf eine Nebenreaktion nach



unter Bildung des Diboranats ($\delta^{11}\text{B} = 24,2\text{ppm}$) schließen läßt.

Damit erweisen sich auch Zirkon- und Hafniumboranat als stärkere BH_4^- -Akzeptoren als Diboran. Die Akzeptorstärke ist jedoch geringer als beim $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, da im Gegensatz zum Berylliumboranat weder die Bildung mehrkerniger Komplexe noch Tendenzen zur "Ätheratbildung" gefunden werden.

c. Lithium- und Ammonium-penta- und hexaboranato- thorate

α. Leitfähigkeitstiteration

Bei der Titration von $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ mit LiBH_4 in "Äther" (Vers. 38, Abb. 16) kann sowohl beim Molenbruch 0,5, als auch bei 0,33 eine Steigungsänderung der Leitfähigkeitskurve beobachtet werden.

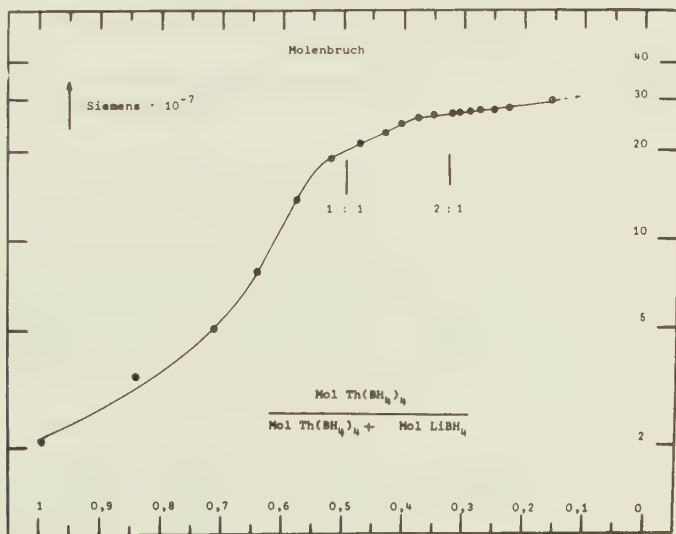
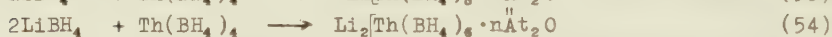
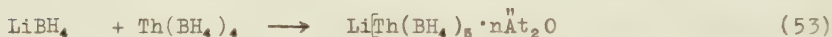


Abb. 16: Leitfähigkeitstiteration von 0,693 m Mol $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ mit einer 0,253 m ätherischen LiBH_4 -Lösung

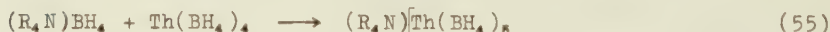
Im Verlauf der Titration fiel dabei ein glasklares, spezifisch schweres Öl aus. Dies weist nicht nur auf die Bildung eines $\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$ und $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$ hin, sondern ließ darüber hinaus die Entstehung von stabilen Komplexen vermuten.

β. Darstellung der Penta- und Hexaboranatothorate

So fallen auch, im Gegensatz zu den Beobachtungen im System $\text{LiBH}_4/\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$, das $\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$ (Vers. 39) und $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$ (Vers. 40) sofort beim Zutropfen einer ätherischen LiBH_4 -Lösung nach (53) und (54) zur $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ -Lösung als "Ätheratöle" aus.

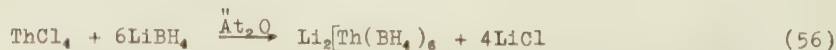


Die Darstellung des Ammoniumkomplexes gelingt analog in Benzol (Vers. 41) nach (55)



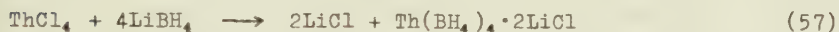
Bei zwei bis dreistündigem Erwärmen auf 50° im Hochvakuum können die ätherhaltigen Lithiumkomplexe in die solvatfreien Produkte überführt werden.

Eine Darstellung der Hexaboranat-thorate nach (56)



brachte keine befriedigenden Ergebnisse, da die isolierten

"Ätheratöle (gef. $H^-:Th = 23,9:1$) nicht chloridfrei erhalten werden konnten. Bei etwa 150° zersetzen sie sich jedoch im Hochvakuum unter teilweiser Bildung von $Th(BH_4)_4$, womit sie eine bequeme Quelle für dessen Darstellung boten (vgl. Seite 85). Die Bildung von Chlorokomplexen im System $ThCl_4/LiBH_4/\overset{''}{A}t_2O$ zeigte sich auch bei der stöchiometrischen Umsetzung nach (57),



wobei nur etwa zwei Mol $LiCl$ als ätherunlöslicher Rückstand anfallen ⁵¹⁾. Dies entspricht der Bildung eines Lithium-tetraboranato-dichloro-thorats.

d. Eigenschaften der Boranato-zirkonate, -hafnate und -thorate

α. Löslichkeit und thermische Stabilität

Während die Tri-n-octyl-n-propylammoniumsalze nur als farblose, schwer kristallisierbare "Öle" gefaßt werden konnten, stellen die Tetrabutylammoniumverbindungen weiße, kristalline Festkörper mit folgenden Schmelzpunkten ^{x)} (Zersetzung unter Gasentwicklung) dar: $(R_4N)[Zr(BH_4)_6]$ $50-52^{\circ}$, $(R_4N)[Hf(BH_4)_6]$ 41° , $(R_4N)[Th(BH_4)_6]$ 112° .

^{x)} Die Schmelzpunkte wurden zwar unter N_2 ermittelt, jedoch ist eine teilweise Zersetzung infolge Hydrolyse während des Einfüllens, nicht auszuschließen.

Alle Ammoniumkomplexe sind in Benzol schwer, in Pentan unlöslich, jedoch in THF gut löslich.

Da die verwendeten Ausgangsverbindungen (außer $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$) alle benzollöslich sind ($\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ lösen sich auch sehr gut in Pentan), zeigt dies, daß Gemische aus den eingesetzten Komponenten auszuschließen sind. Dies trifft auch für die Lithium-Komplexe zu - sowohl LiBH_4 (3g/100g Äther 20° 52)) als auch $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ (47g/100g Äther 20° 50)) sind gut ätherlöslich - da die Lithiumboranatothorate in Äther als Ätheratöle ausfallen.

So können auch bei Raumtemperatur die im Hochvakuum noch sehr gut transportierbaren Metallboranate $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ aus den einmal gebildeten Komplexen nicht mehr entfernt werden.

Die thermische Stabilität der Verbindungen wurde am Beispiel des $(\text{R}_4\text{N})[\text{Zr}(\text{BH}_4)_5]$ näher untersucht. Nach einstündigem Erwärmen des Komplexes auf 50° im Hochvakuum (Vers. 34), unter ständiger Entfernung aller gasförmigen Spaltprodukte, fiel der Hydridwert von 4,5% auf 4,3%, was einem Verlust von etwa 5% der Gesamthydridaktivität entspricht. Da der Zirkonwert der so behandelten Probe nahezu konstant blieb, ist eine Abspaltung von $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ unter den gewählten Bedingungen auszuschließen.

β. IR-Spektren der Boranato-zirkonate, -hafnate und -thorate

Während Zirkon- und Hafniumboranat sowohl infrarot- als auch kernresonanzspektroskopisch bereits untersucht wurden ⁵³⁾, fehlen in der Literatur schwingungsspektroskopische Angaben über das

Thoriumboranat. Abbildung 17 zeigt einen Vergleich der IR-Spektren der Boranate im Bereich von $2800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, die einen gravierenden Unterschied im Bereich der BH-Valenzschwingungen ($2600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$) aufweisen.

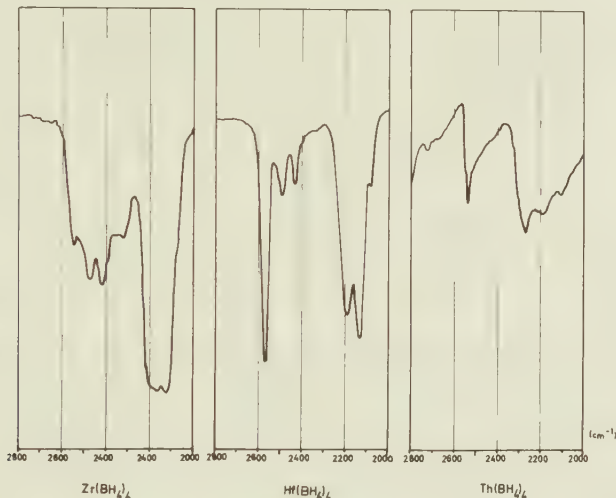
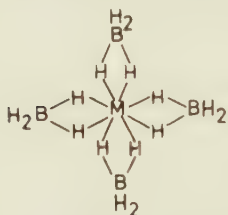


Abb. 17: IR-Spektren von $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ (Gas), $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ (Nujol)

So tritt im Spektrum des $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ nur eine einzige intensive $\nu\text{BH}_{\text{term.}}$ -Bande auf (2530 cm^{-1}) wogegen im BH-Valenzbereich der IVb Boranate mehrere Banden zu beobachten sind, die auf endständige BH_2 -Gruppen hinweisen. Der gleiche Effekt tritt bei den Tetrabutylammoniumkomplexen (Abb. 18, Seite 73), die alle in Nujol vermessen wurden, auf.

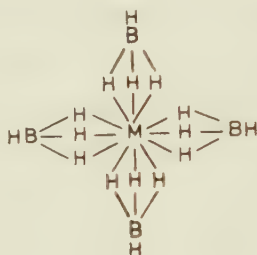
Dieser Unterschied könnte ein Hinweis darauf sein, daß im Gegensatz zu $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$, für die bei Normalbedingungen aus

IR- und NMR-spektroskopischen Daten (also im gasförmigen oder gelösten Zustand) Struktur (1) mit MH_2B -Brücken gefordert wird ⁵³⁾



(1)

M = Zr, Hf



(m)

M = Th

beim $Th(BH_4)_4$ bei Normalbedingungen (also im festen Zustand) Struktur (m) vorliegt. Damit würde auch das Auftreten einer einzigen BH-Valenzschwingung in Einklang stehen. Die Struktur (m) wurde für $Zr(BH_4)_4$ bei -160° von P.H.BIRD und M.R.CHURCHILL ⁵⁴⁾ mittels Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen abgeleitet, wobei das Zirkon Atom tetraedrisch über "Dreier-Brücken" von den vier Boratomen umgeben ist.

Die dabei resultierende, außergewöhnlich hohe Koordinationszahl zwölf ist dabei kein Widerspruch für die angenommene Struktur (m, M = Th) da vom Th^{4+} in der Literatur ⁵⁵⁾ auch Komplexe mit höheren Koordinationszahlen als sechs oder acht bekannt sind. So bildet Th^{4+} z.B. mit dem Tropolon-Anion einen zehnfach koordinierten Thoriumkomplex $Th(O_2C_7H_5)_5^-$, während im $Mg(H_2O)_6Th(NO_3)_6 \cdot 2H_2O$ eine zwölffache Koordination am Zentralatom angenommen wird.

In Tabelle 10 sind die Positionen charakteristischer Valenz-, Deformations- und Geruchschwingungen ⁵³⁾ der Metallboranate

sowie der deuterierten Produkte eingetragen.

Tabelle 10: Charakteristische Schwingungen der Boranate und Deuterioboranate von Zr, Hf und Th (cm^{-1})

Verbindung	$\nu\text{BH}_n(\text{BD})$	$\nu\text{B(H)}_n\text{M, (D)}_n$	$\delta\text{BH}_n, (\text{BD})_n$	MB_4
$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4^{53})$ a)	2584 st	2198 st 2135 st	1223 st	509 st
$\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ a)	2581 sst	2195 sst 2135 sst	1220 sst	487 sst
$\text{Hf}(\text{BD}_4)_4$ a)b)	1925 sst	1625 bst 1545 sst	920 sst	465 sst
$\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ c)	2530 st	2200 Sch st 2100 Sch st	1165 bst ?	450 ?
$\text{Th}(\text{BD}_4)_4$ c)d)	1880 st	1700 st 1620 m 1550 m	890 st ?	490 ?

a) Gas, b) dargestellt analog $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ aus HfCl_4 und LiBD_4 ,

c) Nujol, d) dargestellt analog $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ aus ThCl_4 und LiBD_4

Während die Lage der νBH -Schwingung im $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ in der Größenordnung der BH -Valenzschwingungen der IVb-Boranate liegt, findet sich die Brückenschwingung mit 2270 cm^{-1} außergewöhnlich hoch, was auf eine stärkere Bindung der Brücken-H-Atome an die Boratome hinweist und Struktur (m) erhärtet.

Die Positionen der νBD , $\nu\text{B(D)}_n\text{M}$ und δBD_n im $\text{Hf}(\text{BD}_4)_4$ bzw. $\text{Th}(\text{BD}_4)_4$ zeigen alle die geforderte Isotopenverschiebung $\nu\text{H}/\nu\text{D} = \sqrt{2}$. Die im $\text{Hf}(\text{BD}_4)_4$ gefundene Schwingung bei 465 cm^{-1} zeigt darüber hinaus, daß eine Zuordnung der Banden bei etwa 500 cm^{-1} als Gerüstschwingung - MB_4 - zulässig erscheint, da keine Isotopenverschiebung festgestellt werden konnte und sich auch die Intensität der Bande bei der Deuterierung praktisch nicht änderte.

Die Infrarotspektren der Boranatozirkonate, -hafnate und -thorate (Tab. 11) zeigen alle die auf Seite 55 geforderte Erniedrigung

der BH-Valenz ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) und $B(H)_n M$ -Brückenschwingung ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber den einfachen Metallboranaten, was ein weiteres Argument zu Gunsten der Boranatokomplexbildung ist.

Tabelle 11: IR-spektroskopische Daten der Boranatometallate von Zirkon, Hafnium und Thorium (in cm^{-1})

Verbindung	ν_{BH}	$\nu_{BH_n M}$	δ_{BH_n}
$(R_3NR') [Zr(BH_4)_5 a)$	2460 st 2400 st	2220 st 2080 st	1115 st
$(R_4N) [Zr(BH_4)_5 b) c)$	2460 st 2405 st	2220 st 2080 st	1115 st
$(R_4N) [Zr(BH_4)_5 b) d)$	2465 st 2400 st	2220 st 2080 st	1120 st
$(R_3NR') [Hf(BH_4)_5 a)$	2470 st 2410 st	2230 st 2095 st	1120 st
$(R_4N) [Hf(BH_4)_5 b)$	2460 st 2405 st	2225 m 2090 st	1115 st
$Li [Th(BH_4)_5 b)$	2430 st	2270 st 2215 st	
$(R_4N) [Th(BH_4)_5 b)$	2440	2240 2220	
$Li_2 [Th(BH_4)_5 b)$	2448 st	2274 st 2230 Sch st	

a) Ölfilm, b) Nujol, c) gewonnen nach (51), d) gewonnen nach (52)

In Abbildung 18 sind die Spektren des $(R_3NR') [Zr(BH_4)_5$ und $(R_4N) [Th(BH_4)_5$ abgebildet. Das Auftreten von zwei starken BH-Valenzschwingungen im Valenzbereich der Boranatozirkonate und -hafnate (die Spektren sind nahezu identisch) zeigt dabei das Vorliegen von endständigen BH_2 -Gruppen an (vgl. Struktur q, Seite 76). Dies trifft für die Thoriumderivate nicht zu, da hier nur eine starke BH-Valenzschwingung auftritt.

Während jedoch in den reinen Metallboranaten die BHM-Schwingung im $Th(BH_4)_4$ im Vergleich zu den BHM-Schwingungen der IVb-Boranate um ca. 70 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen liegt, betragen die relativen Unterschiede in den Ammoniumboranatometallaten für die ν_{BHM} -Schwingungen nur mehr ca. 20 cm^{-1} , was auf eine nun energetisch ähnlich gewordene Brückenbindung hinweisen könnte.

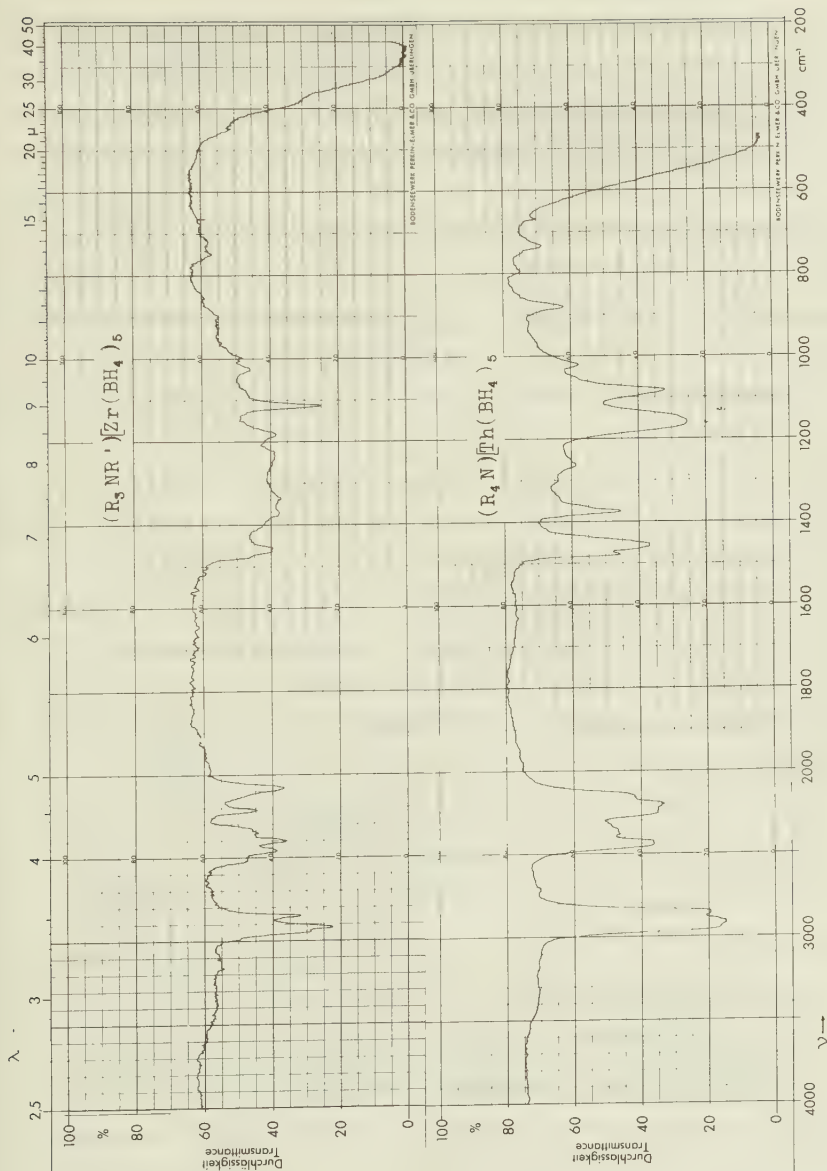


Abb. 18: IR-Spektrum des $(R_3NR')_2Zr(BH_4)_6$ (Ölfilm) und des $(R_4N)_2Th(BH_4)_6$ (Nujol)

γ. ¹¹B-KMR-Spektren der Boranato-zirkonate, -hafnate und -thorate

Tabelle 12 zeigt einen Vergleich der ¹¹B-KMR-Spektren der reinen Metallboranate mit ihren Boranatokomplexen.

Tabelle 12: ¹¹B-KMR-Daten von Boranaten des Zirkons, Hafniums und Thoriums

Verbindung	δ ¹¹ B [ppm]	I _{BH} [Hz]	Struktur	Lösungsmittel
Zr(BH ₄) ₄	8,5	89,8	Quintett	Benzol
(R ₃ NR') ₃ Zr(BH ₄) ₅	9,4	85,9	"	THF
(R ₄ N) ₃ Zr(BH ₄) _{5a}	9,1	88,5	"	"
(R ₄ N) ₃ Zr(BH ₄) _{5b}	9,2	86,2	"	"
Hf(BH ₄) ₄	14,7	92,5	"	Benzol
(R ₃ NR') ₃ Hf(BH ₄) ₅	12,0	79,2	"	Emuls. in Benzol
(R ₄ N) ₃ Hf(BH ₄) ₅	12,4	85,4	"	THF
Th(BH ₄) ₄	8,0	86,6	"	"Äther
LiTh(BH ₄) ₅	13,4	84,5	"	"
LiTh(BH ₄) ₅	13,4	79,6	verbr. Quint.	THF
(R ₄ N) ₃ Th(BH ₄) ₅	13,7	82,0	Quintett	"
Li ₂ Th(BH ₄) ₆	18,9	84,5	"	"Äther
Li ₂ Th(BH ₄) ₆	17,5	-	strukturlos	THF
Li ₂ Th(BH ₄) ₄ (BD ₄) ₂	18,8	-	"	"Äther
LiBD ₄	41	-	Singulett	"

a) hergestellt nach (51), b) hergestellt nach (52)

Die "Äquivalenz aller BH₄-Gruppen in den dargestellten Ammonium-boranatokomplexen wird in allen Fällen bestätigt, da in den Spektren nur ein einziges 1:4:6:4:1-Quintett zu beobachten ist. Dies gilt auch für die Lithiumboranato-thorate in "Äther. Die Quintette zeigen darüber hinaus, daß alle H-Atome der BH₄-Liganden identisch sind, d.h. KMR-spektroskopisch wird zwischen terminalen

und brückenständigen H-Atomen nicht differenziert. Auf Grund der Form der Spektren (Abb. 19) finden im Lösungsmittel auch Austauschprozesse (vgl. (48) und (49), Seite 58) statt, wie vor allem auch das einzige ^{11}B -Signal des $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_4(\text{BD}_4)_2]$ in Äther zeigt.

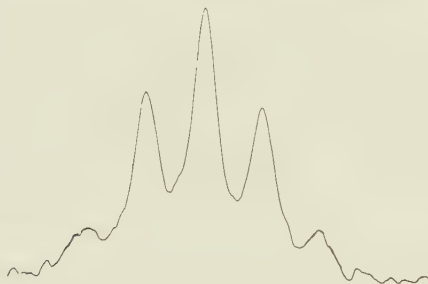


Abb. 19: ^{11}B -KMR-Spektrum des $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_4(\text{BD}_4)_2]$ in Äther

Die geforderte "Änderung der chem. Verschiebung der B-Atome bei einer Komplexbildung des Metallboranats mit einer Anionbase tritt bei den Boranato-thoraten besonders stark auf und beträgt für die 1:1-Komplexe ca. 5ppm, für die 1:2-Komplexe ca. 10ppm.

Vergleicht man die Elektronegativitäten der Zentralmetallatome aller hier untersuchten Boranatometallate mit der des Bors,

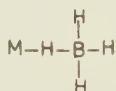
M	B	Be	Al	Zr	Hf	Th
EN x)	2,01	1,47	1,47	1,22	1,23	1,11

so wird dieser Effekt verständlich, da bei den Boranatothoraten wegen der geringsten Elektronegativität des Zentralatoms, die bei einer Komplexbildung formale negative Ladungsübertragung, nun besser zur Abschirmung der Boratome zur Verfügung steht als in allen anderen Komplexen.

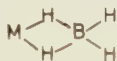
x) "Allred-Rochow-Werte"

8. Zur Struktur der Boranato-zirkonate, -hafnate und -thorate

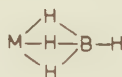
Berücksichtigt man die aus Infrarot- und ^{11}B -Kernresonanzdaten erhaltenen Hinweise auf den möglichen Aufbau der Komplexe, so muß man auch hier zwangsläufig Formeln mit nicht fest lokalisierten Wasserstoffbrücken annehmen. Als allgemeine Struktur für Boranatometallate (und Boranate) bietet sich dabei das Bild "kugelförmiger" BH_4 -Liganden an, deren Ligandenzähligkeit je nach den sterischen Verhältnissen und den Zustandbedingungen (fest, gelöst, gasförmig...) zwischen einer Bindung an das Zentralmetallatom variiert:



(n)

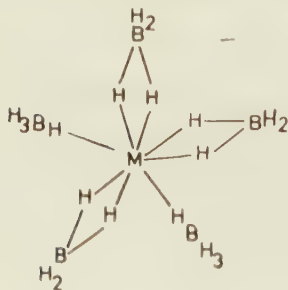


(o)

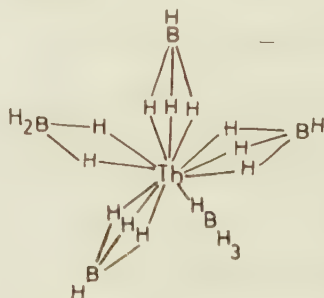


(p)

Danach wurden die formalen Koordinationszahlen in den Penta-boranatometallaten fünf, im Hexaboranatothorat sechs betragen. Während in den Zirkon- und Hafniumkomplexen jedoch vorwiegend Typ (o) mit endständigen BH_2 -Gruppen vorherrscht (q) muß auf Grund des IR-Spektrums der Thoriumderivate hier auch mit Bindungstyp (p), etwa nach (r) gerechnet werden.



(q) M = Zr, Hf



(r)

4. Stabilitätsbetrachtungen an Lithium-borاناتometallaten

Vergleicht man die thermische Stabilität der Lithium-borاناتometallate, so findet ein augenfälliger Stabilitätszuwachs in der Reihe (58) statt,



da z.B. das $\text{Li}[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$ bei etwa -30° im Hochvakuum bereits $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ abspaltet, der Thoriumkomplex dagegen bei Raumtemperatur als stabiles "Ätheratöl" anfällt.

Der Ligandenaustausch im polaren Medium wird beim "Übergang vom Lösungsmittel Äther zu THF erleichtert, da das ^{11}B -KMR-Signal für $\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$ in Äther gut strukturiert erscheint, während es in THF stark verbreitert auftritt (Abb. 20).

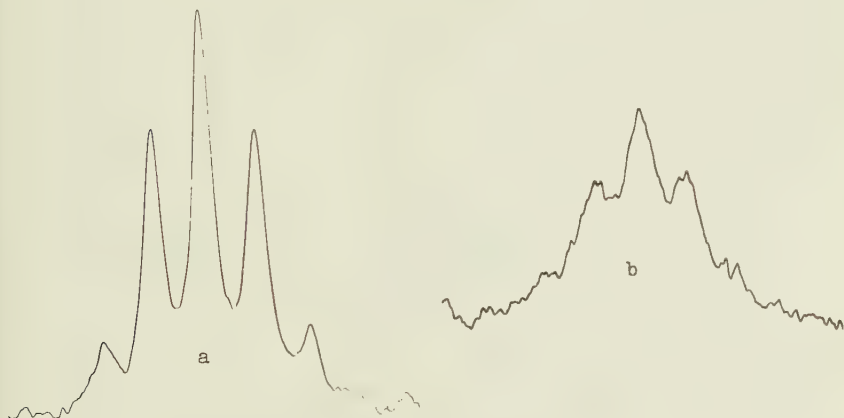


Abb. 20: ^{11}B -KMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$, (a) in $\text{Ät}_2\text{O}$, (b) in THF

Der Austausch tritt im $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$ in THF noch stärker auf, da hier keine Feinstruktur des ^{11}B -Signals beobachtet werden konnte.

Danach sollte auch die Stabilität des $\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$ größer sein als die des $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$.

Wenn die Form des ^{11}B -Signals für diesen Austausch charakteristisch ist, so sollten die stabilsten Komplexe das relativ beststrukturierte Quintett (bis zur Grundlinie) zeigen. Als Maß dafür wählten wir eine an die Signalminima angepasste Schmiegunskurve

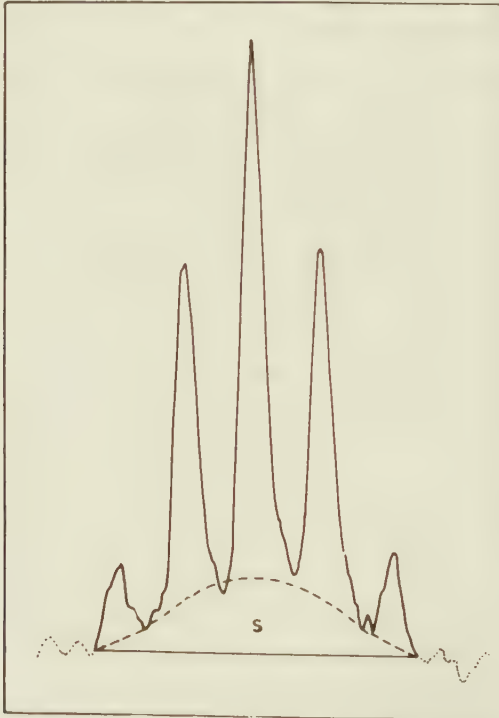
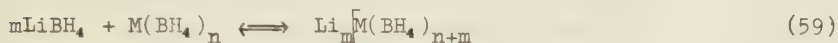


Abb. 21: Graphische Ermittlung der Flächenquotienten von ^{11}B -KMR-Spektren

die das Signal in zwei Flächen S(---) und Q(—) unterteilt (Abb. 21). Das Verhältnis dieser Flächen Q/S sollte umso größer werden, je stärker das Gleichgewicht (59) auf der Seite des Lithiumboranatometallats liegt, d.h. je langsamer der Austausch erfolgt, bzw. je stabiler das Komplexboranat ist.



In Tabelle 13 finden sich die planimetrierten Gesamtflächen Q der ^{11}B -KMR-Spektren der Lithiumboranatometallate, die entsprechenden Flächen S, sowie das hieraus ermittelte Verhältnis Q/S.

Tabelle 13: Flächenquotienten der ^{11}B -Signale von Lithiumboranatometallaten

Verbindung	Lösungsmittel	Q [F.E.]	S ^{x)} [F.E.]	Q/S
$\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	Äther	72,2	67,4	1,07
$\text{Li}[\text{Zr}(\text{BH}_4)_5]$	"	70,3	52,0	1,35
$\text{Li}[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$	"	76,8	51,5	1,49
$\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$	"	37,2	19,4	1,92
$\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$	"	27,9	15,3	1,82
$\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$	THF	26,0	20,4	1,27
$\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$	"	41,9	41,9	1,0
$\text{Li}[\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]^{xx)}$	Äther	11,95	4,3	2,78

^{x)} Der individuelle Fehler bei der Ermittlung der Schmiegunskurve konnte bisher noch nicht erfaßt werden, da zu wenig Vergleichspektren zur Verfügung standen.

^{xx)} Das Spektrum wurde der Spektrensammlung des Arbeitskreises entnommen.

Sowohl die in Äther, als auch die in THF erhaltenen Q/S-Werte für $\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$ und $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$ zeigen, daß nach diesem Postulat der 1:1-Komplex stabiler als der 2:1-Komplex ist.

Da andererseits die Stabilität eines Komplexes anwächst, je größer das Ionenpotential (IP) des Zentralmetallatoms wird (Tabelle 14), sollten die planimetrisch ermittelten Werte von Q/S mit diesem in einem direkten Zusammenhang stehen.

Tabelle 14: Ionenpotentiale der Zentralmetallatome für Lithiumboranatometallate

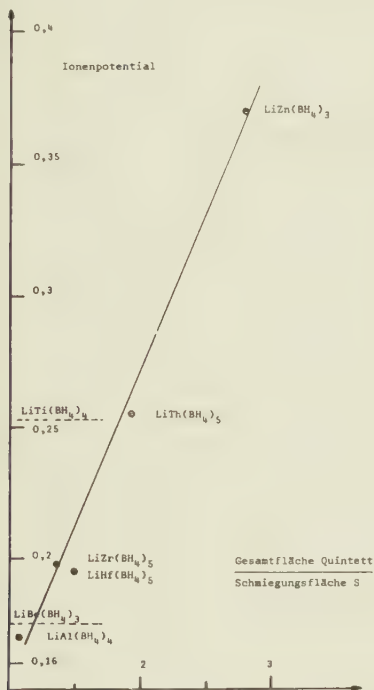
Verbindung	Ionenradius M^{n+}_x	Ionenpotential
$\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	0,51	0,17
$\text{Li}[\text{Zr}(\text{BH}_4)_5]$	0,79	0,1975
$\text{Li}[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$	0,78	0,195
$\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$	1,02	0,255
$\text{Li}[\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]$	0,74	0,37

Trägt man die Werte von Q/S aus Tabelle 13 und die entsprechenden Ionenpotentiale der Komplexe in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich eine lineare Beziehung. (Abb. 22).

Dies ermöglicht einmal rein qualitativ die Stabilität noch nicht näher untersuchter oder noch unbekannter Lithiumboranatometallate in Äther abzuschätzen. So sollte z.B. die Stabilität des $\text{Li}[\text{Be}(\text{BH}_4)_3]$, bei einem IP von Be^{2+} wie 0,175 in der Nähe des $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ liegen, also instabil sein.

x) Entnommen aus 56)

Dies wurde bereits von G.N.SCHRAUZER ⁶⁾ im System $\text{LiBH}_4/\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ in "Äther beobachtet. Dagegen sollte das $\text{Li}[\text{Ti}(\text{BH}_4)_4]$ mit einem IP des Ti^{3+} wie 0,253 in "Äther etwa der Stabilität des $\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$ entsprechen, was in "Übereinstimmung mit den Literaturangaben steht. So bildet sich der Komplex nach H.NÖTH ¹⁰⁾ bereits bei Raumtemperatur als dunkelblaues "Ätheratöl gemäß (60).



Des weiteren sollten aus der Temperaturabhängigkeit der Form des ¹¹B-Signals (bzw. der Werte von Q/S) Rückschlüsse auf Bindungs-enthalpien bzw. Dissoziationsenergien der Lithiumboranatometallate (nach (59)) möglich sein.

Abb. 22: Beziehung zwischen Ionenpotential und Q/S-Wert (in "Ät₂O) von Lithiumboranatometallaten

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Apparative Hilfsmittel

Alle Arbeiten wurden mit im Vakuum ausgeheizten konventionellen Schliffgeräten unter nachgereinigtem N_2 durchgeführt, der über KOH und $Mg(ClO_4)_2$ getrocknet wurde. Wenn nicht anders beschrieben, wurde dabei eine HV-Apparatur benutzt, da nur so die flüchtigen Metallboranate ohne Zersetzung gehandhabt werden konnten. Außerdem gelang damit eine exakte Ermittlung der Stöchiometrie einer Reaktion.

Schmelzpunkte wurden im zugeschmolzenen Röhrchen - unter N_2 - im Aluminiumblock ermittelt und sind unkorrigiert angegeben.

Leitfähigkeitstitrationen wurden isotherm in einer herkömmlichen Meßzelle ausgeführt, das Rühren in der Zelle erfolgte magnetisch. Die Messung der elektr. Leitfähigkeit bzw. des elektr. Widerstandes geschah mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb., dessen Meßbereiche von 1×10^{-1} bis 1×10^{-9} Siemens bzw. 0,1 bis 10^7 Ohm lagen.

Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

Infrarot: IR-Gitterspektrophotometer 225, Perkin-Elmer

¹¹B-KMR: HA-100 von Varian bei 32,1 MHz

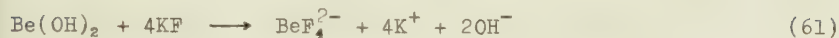
¹H-KMR: " " " bei 100 MHz

II. Analysenmethoden

Aluminium, Hafnium, Zirkon und Thorium wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren komplexometrisch mit

Komplexon III bestimmt.

Beryllium: Gemäß der Reaktion (61)



wurden die entstandenen OH^- -Ionen mit HCl titriert ⁵⁷⁾. Der Endpunkt der Titration wurde mit einem P_{H} -Meter ermittelt.

Bor wurde als Borsäuremethylester abdestilliert und die durch Hydrolyse entstandene Borsäure als Mannito-borsäure mit NaOH titriert. Da bei der Methanolyse der Komplexe oft flüchtige Borverbindungen (B_2H_6) entstanden, die nicht sofort hydrolysierten, sind die gefundenen Borwerte häufig etwas zu niedrig.

Hydridwasserstoff wurde durch Töplern des nach der Hydrolyse der Komplexe mit Methanol/konz. HCl (4:1) entstandenen Wasserstoffs bestimmt. Volumina und Drücke sind korrigiert angegeben. Als Wert für die allgemeine Gaskonstante wurde $R = 62,4 \text{ ml} \cdot \text{Torr} / \text{mmol} \cdot ^\circ\text{K}$ benutzt.

Lithium wurde nach erfolgter Hydrolyse der Substanz als LiOH mit HCl titriert.

Stickstoff wurde, wenn nicht anders vermerkt, durch Kjeldahl - aufschluß bestimmt.

III. Ausgangssubstanzen

Die Reinigung und Vortrocknung aller verwendeter Lösungsmittel geschah nach bekannten, in der Literatur hinreichend beschriebenen

Verfahren. Die Lösungsmittel wurden bei Gebrauch jeweils frisch über LiAlH_4 bzw. Kalium unter N_2 abdestilliert.

LiAlH_4 : Käuflisches LiAlH_4 (Hans-Heinrich-Hütte, Langesheim) wurde mit $\text{Ät}_2\text{O}$ unter Rückfluß gekocht, vom Ungelösten abgefrittet und die so erhaltene Lösung im WV eingeeengt. Das verbliebene, glasklare Öl (Diätherat) wurde bei 40°C im HV 3-4 Stdn. vom Solvatäther befreit, wobei ein schneeweißes Produkt erhalten wurde.

LiBH_4 : Es wurde entweder käuflisches LiBH_4 (Merck, Darmstadt) verwendet, oder es wurde nach der Methode von H.I.SCHLESINGER, H.C.BROWN und E.K.HYDE ⁵⁸⁾ gemäß (62) dargestellt.



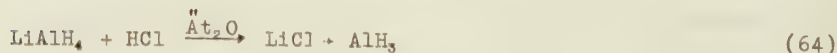
B_2H_6 wurde aus in 1,2-Dimethoxyäthan suspendiertem NaBH_4 durch Zutropfen von überschüssigem $\text{BF}_3 \cdot \text{OÄt}_2$ nach (63)



gewonnen und durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

$\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ wurde aus $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ und LiAlH_4 in $\text{Ät}_2\text{O}$ nach einer Vorschrift von I.K.RITTF und M.F.HAWTHORNE ⁵⁹⁾ gewonnen.

$\text{AlH}_3 \cdot n\text{Ät}_2\text{O}$ wurde nach K.MÖDRITZER ²²⁾ gemäß (64) hergestellt.



Al(BH₄)₃ · Ät₂O wurde nach der von H. NÖTH entdeckten und von H. SUCHY ²³⁾ ausgearbeiteten Methode, durch Einleiten von B₂H₆ in frisch hergestellte äther. Lösungen von AlH₃ gewonnen und durch Kondensation bei 40-50° im HV gereinigt.

Be(BH₄)₂ ²⁾, Zr(BH₄)₄ ⁶⁰⁾ und Hf(BH₄)₄ wurden durch doppelte Umsetzung nach (65)

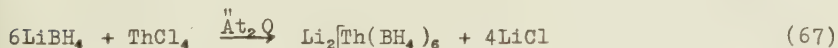


synthetisiert. Wegen der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Metallboranate wurden nur frisch sublimierte Metallchloride eingesetzt.

Th(BH₄)₄, das bisher nur aus ThF₄ und Al(BH₄)₃ nach (66)



erhalten wurde ⁵¹⁾, konnte ebenfalls auf einfachere Weise aus dem Chlorid und LiBH₄ dargestellt werden. Man bekommt jedoch keine befriedigenden Ausbeuten, wenn lösungsmittelfrei gearbeitet wird. Thermolysiert man jedoch das bei der Umsetzung von ThCl₄ mit LiBH₄ gemäß (67)



entstehende, chloridhaltige "Ätheratöl bei 140-150° im HV, so sublimiert sehr reines Th(BH₄)₄ ab.

9,51 mmol frisch sublimiertes ThCl_4 wurden mit 57,1 mmol LiBH_4 in 50 ml Äther über Nacht gerührt, wobei ein spezifisch schwereres Öl anfällt. Nach dem Abfritten wurde das erhaltene Filtrat (zwei Phasen) im WV eingeeengt und im HV langsam auf 140° erwärmt, wobei ein weißes, kristallines Produkt absublimierte.

Analyse:^{x)} $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ $\text{H}_{16}\text{B}_4\text{Th}$ (291,41)

H⁺ 101,85 p=156,5 V=645,7 T=295,2 = 5,49 mmol 5,4 5,49
Th 101,85 6,98 ml ⁿ/20 Komplexon III = 0,349 mmol 79,5 79,7

$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NBr}$: 195 ml Tributylamin (0,81 Mol), das vorher über KOH getrocknet und destilliert worden war (Kp. 216°), und 84 ml n-Butylbromid (0,78 Mol) wurden in 300 ml abs. Äthanol gelöst und sechs Tage unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich dabei gelb. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fiel beim Abkühlen ein Niederschlag aus. Nicht umgesetztes Amin wurde von der Oberfläche abpipettiert. Die Rohausbeute betrug 235g. Das Rohprodukt wurde zwei Mal aus Toluol umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 124,5g = 50% d.Th.

Fp. $96-98^\circ$

$(\text{C}_8\text{H}_7)_3\text{NC}_3\text{H}_7\text{Br}$: Es wurde ein käufliches Produkt der Firma Eastman Organic Chemicals, Rochester 3 New York verwendet.

Fp. 73°

x) Die Analysen werden in folgender Reihenfolge angegeben:
Element, Einwaage in mg, Bestimmungsform, % gef., % ber.

$(C_4H_9)_3NBH_4$ wurde aus dem Bromid mit überschüssigem $NaBH_4$ in Benzol dargestellt. Dabei wurde das System bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis die Lösung bromidfrei war. Der dabei entstandene gesamte Niederschlag wurde mit der halogenfreien Lösung unter N_2 mit Benzol extrahiert. Beim Einengen der Benzollösung fällt das Boranat in Form von großen, durchsichtigen, kubischen Kristallen an.

Ausbeute: 61,5% d.Th. Fp. 126-128°

Analyse: $(C_4H_9)_3NBH_4$ $H_{40}C_{16}BN$ (257,31)

B 277,8 10,4 ml $n/10$ NaOH = 1,04 mMol 4,1 4,21

H^- 277,8 $p=122$ $V=645$ $T=29,7$ = 4,25 mMol 1,53 1,56

$(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ wurde wie oben beschrieben dargestellt. Wegen der extrem guten Löslichkeit des Boranats in Benzol wurde sofort die halogenfreie Lösung aufgearbeitet.

Ausbeute: 90% d.Th. Fp. 65°

Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ $C_{27}H_{62}BN$ (411,61)

B 57,3 1,08 ml $n/10$ NaOH = 0,108 mMol 2,1 2,6

C 4,366 12,342 mg CO_2 77,15 78,6

H^- 57,3 $p=71$ $V=154$ $T=292,2$ = 0,6 mMol 1,04 0,97

H 4,366 5,832 mg H_2O 14,95 14,95

$(C_2H_5)_3NC_3H_7[BH_4]$ wurde freundlicherweise von Herrn E.Gut, Institut für Anorg. Chemie der Univ. München, zur Verfügung gestellt.

$(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ wurde nach einer Vorschrift von R.EHRLICH, A.R.YOUNG II und D.D.PERRY ²⁷⁾ aus dem Ammoniumbromid und $LiAlH_4$

in Benzol dargestellt.

Ausbeute: 90% d.Th. Fp. 60-64° (Lit. 61-63°)

ν_{AlH} 1660 cm^{-1}

IV. Ammoniumdiboranate

Versuch 1: Leitfähigkeitstitation von $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{BH}_4]$ mit äther.

B_2H_6 -Lösung

a. Ausgangsstoffe

208,0 mg = 0,81 mmol $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{BH}_4]$

0,07 m äther. B_2H_6 -Lösung

10 ml "Äther

b. Versuchsdurchführung

Das in "Äther suspendierte Ammoniumboranat wurde in der Messzelle vorgelegt. Aus der Burette wurde langsam die B_2H_6 -Lösung zuge-
tropft und die jeweilige Leitfähigkeit des Systems gemessen.
Durch ein Wasserbad wurde die Temp. auf 20° gehalten. Die Suspen-
sion hatte sich nach beendeter Titration in eine Emulsion feiner
"Öltröpfchen im Lösungsmittel verwandelt. Das Ergebnis der Titration
ist in Abbildung 1, Seite 8 dargestellt.

Versuch 2: Darstellung von $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NC}_5\text{H}_7[\text{B}_2\text{H}_7]$

a. Ausgangsstoffe

1,4 g = 3,4 mmol Ammoniumboranat

175 mmol "BH₃" (hergestellt aus 5 g NaBH₄)

100 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Das Ammoniumboranat wurde in einem, mit N_2 -Hahn und Teflon-magneten versehenen Reaktionskolben in 100 ml Benzol gelöst. Danach wurde durch eine Gaseinleitungs-fritte langsam B_2H_6 unter heftigem Rühren in die Lösung eingeleitet. Nach erfolgter Reaktion wurde das Benzol im WV abgezogen, und das verbliebene, glasklare Öl im HV zwei Stdn. von flüchtigen Anteilen befreit. Zweitägiges Stehen des Öls in der Tiefkühltruhe führte zu weißen Kristallen.

Fp. 42° (Zers.); löslich in C_6H_6 , Toluol, THF und Monoglyme; unlöslich in Pentan.

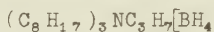
c. Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[B_2H_7]$ $C_{27}H_{65}B_2N$ (425,44)

B 274,0 12,1 ml $n/10$ NaOH = 1,21 mMol 4,8 5,09

H^- 274,0 $p=117$ $V=643,5$ $T=294$ = 4,1 mMol 1,51 1,66

Dies entspricht einem Verhältnis von $B:H^- = 2:6,8$ (ber. 2:7).

Versuch 3: Quantitative Verfolgung der B_2H_6 -Aufnahme durch



a. Ausgangsstoffe

1259,8 mg Ammoniumboranat = 3,3 mMol

B_2H_6 aus dem Vorratskolben entnommen

40 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Das in Benzol gelöste Ammoniumboranat wurde mit flüssiger Luft eingefroren und das System auf HV evakuiert. Aus dem B_2H_6 -Meßkolber.

wurde nun B_2H_6 in das Reaktionsgefäß kondensiert, und die benzol. Lösung nach dem Auftauen bei Raumtemperatur heftig gerührt. Nach etwa einer halben Stunde konnte am zugeschalteten Manometer keine weitere Druckabnahme beobachtet werden. Nach weiterem eineinhalbstündigen Rühren bei Raumtemp. wurde die benzol. Lösung auf -78° abgekühlt und das überschüssige B_2H_6 wieder in den Meßkolben zurückkondensiert.

c. Meßwerte

Von 13,8 mMol B_2H_6 ($V = 672,64$ ml, $p = 380,0$ Torr, $T = 295,4$ °K) wurden 12,1 mMol ($V = 671,7$ ml, $p = 332,0$ Torr, $T = 295,2$ °K) zurückgewonnen. Also hatten 1,7 mMol B_2H_6 abreagiert, was 105% der Theorie entspricht. Bei der Reaktion konnte kein H_2 nachgewiesen werden.

Versuch 4: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[B_2H_7]$

a. Ausgangsstoffe

3160,8 mg Ammoniumboranat = 12,4 mMol

B_2H_6 aus dem Vorratskolben entnommen

120 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Die Umsetzung erfolgte wie im Versuch 3 beschrieben. Die B_2H_6 -Aufnahme dauerte zwei Stunden. Von eingesetzten 10,38 mMol B_2H_6 ($V = 669,5$ ml, $p = 110,0$ Torr, $T = 295,9$ °K) wurden 4,03 mMol nicht verbraucht, d.h. daß 6,35 mMol B_2H_6 abreagiert hatten. Dies entspricht einem Umsetzungsverhältnis von $BH_4^-:BH_3 = 1:1,02$ (ber. 1:1).

Im Reaktionskolben setzte sich nach einiger Zeit ein farbloses Öl ab, das nach dem Abziehen des Benzols im HV zu einem kristallinen, weißen Festprodukt (Fp. 130° Zers.) erstarrte.

c. Analyse: $(C_4H_9)_4N[B_2H_7]$ $C_{16}H_{43}B_2N$ (271,15)

B 235,1 16,8 ml $n/10$ NaOH = 1,68 mMol 7,7 8,0

H⁻ 235,1 p=163,5 V=676,72 T=299,2 = 5,95 mMol 2,53 2,58

Versuch 5: Umsetzung von $(C_2H_5)_3NC_3H_7[BH_4]$ mit B_2H_6 in Äther

a. Ausgangsstoffe

1,8 g Ammoniumboranat = 11,8 mMol

250 mMol "BH₃" (hergestellt aus 10 g NaBH₄)

50 ml "Äther"

b. Versuchsdurchführung

Das Boranat wurde in "Äther" suspendiert und bei heftiger Durchrührung durch eine Gasfritte B₂H₆ eingeleitet. Nach beendeter Reaktion (3,5 Stdn.) wurde die Suspension abgefrittet und der erhaltene Rückstand analysiert.

c. Analyse: $(C_2H_5)_3NC_3H_7[B_2H_7]$ $C_9H_{29}B_2N$ (172,62)

B 109,71 10,35 ml $n/10$ NaOH = 1,035 mMol 10,2 12,54

H⁻ 44,79 p=172,5 V=162,2 T=296,7 = 1,04 mMol 3,45 4,06

Die zu niedrig gefundenen B- und Hydridgehalte legen die Vermutung nahe, daß ein noch lösungsmittelhaltiges Diboranat vorlag, da das gef. Verhältnis B:H⁻ = 2:7,22 gut dem für ein Diboranat erwarteten (2:7) entspricht.

Es gelang nicht, das so erhaltene Produkt ohne Zers. zu Trocknen,

da bereits bei Normalbedingungen (vgl. IR-Spektrum Seite 15)
wieder B_2H_6 abgegeben wird.

V. Ammoniumboranatoalanate

Versuch 6: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[BH_4 \cdot AlH_3 \cdot N(CH_3)_3]$

a. Ausgangsstoffe

1801 mg Ammoniumboranat = 7,01 mMol

948,3 mg Trimethylaminoalan = 10,63 mMol

30 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Das in Benzol unter leichtem Erwärmen aufgelöste Ammoniumboranat wurde mit flüssiger Luft eingefroren und das Reaktionsgefäß auf HV evakuiert. Nach dem Aufkondensieren des Alans wurde das System aufgetaut und eine Std. bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein spez. leichteres "Öl" abschied. Nun wurde bei Raumtemp. alles im HV Flüchtige in eine mit fl. Luft gekühlte Falle gepumpt (8,5 Stdn.) und analysiert, wobei nach Hydrolyse 10,21 mMol H_2 ^{x)} 3,4 mMol AlH_3 erhalten wurden. Dies entspricht einem Alanverbrauch von $10,63 - 3,4 = 7,23$ mMol, was einer Reaktion von $BH_4^- : AlH_3 \cdot NMe_3 = 1:1$ entspricht (gef. 1:1,03).

Das nicht flüchtige, weiße Reaktionsprodukt wurde mit Pentan gewaschen und eine Std. im HV getrocknet. (Fp. 73-75°)

x)	$P_1 = 186,5$ Torr	$V_1 = 677,0$ ml	$T_1 = 295,4$ °K	$= 6,85$ mMol H_2
	$P_2 = 147,0$	$V_2 = 156,9$	$T_2 = 295,1$	$= 1,24$
	$P_3 = 247,0$	$V_3 = 158,8$	$T_3 = 295,9$	$= 2,12$

c. Analyse:^{x)} $(C_4H_9)_4N[BH_4 \cdot AlH_3 \cdot N(CH_3)_3]$ $C_{19}H_{52}AlBN_2$ (346,38)

Al	183,45	11,36 ml	$n/20$ Komplexon III	= 0,568 mmol	8,3	7,8
B	148,6	3,77 ml	$n/10$ NaOH	= 0,377 mmol	2,8	3,12
H ⁻	183,45	p=111	V=644,8 T=294	= 3,92 mmol	2,13	2,02
N(NMe ₃)	105,75	2,5 ml	$n/10$ HCl	= 0,25 mmol	3,3	4,04

Vergleicht man die gef. Analysenwerte mit denen eines nicht-
aminierten Produkts (Al: 9,41, B: 3,76, H⁻: 2,44, N(NMe₃): 0),
so ist das Vorliegen eines aminfreien Produktes unwahrscheinlich.

Versuch 7: Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit $1/2B_2H_6$

a. Ausgangsprodukte

6,57 mmol "BH₃" (p = 90, V = 667,4, T = 293,3)

68 ml einer 0,0967 m benz. Ammoniumalanatlösung = 6,57 mmol

b. Versuchsdurchführung

Auf die mit fl. Luft eingefrorene Lösung wurde unter HV das B₂H₆
aufkondensiert. Das System wurde auf Raumtemp. erwärmt und eine
Std. heftig gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Hierbei
wurde alles B₂H₆ verbraucht, da das System bei -78⁰ keinen Dampf-
druck mehr zeigte. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels
und Auswaschen des verbliebenen, glasklaren öligen Rückstands
mit 20 ml Pentan wurde er 45 Min. im HV von flüchtigen Anteilen
befreit und danach analysiert.

^{x)} Die teils zu hohen (Al, H⁻) bzw. zu niedrigen (NMe₃) Analysen-
werte können dadurch verursacht werden, daß das Produkt bei
Handhabung im N₂-Strom unter Nebelbildung Amin abspaltet.

c. Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4 \cdot BH_3]$ $C_{27}H_{65}AlBN$ (441,51)

Al 320,4 6,45 ml $n/10$ Komplexon III = 0,645 mMol 5,4 6,11

B 288,5 5,7 ml $n/10$ NaOH = 0,57 mMol 2,2 2,49

H⁻ 320,4 p=130 V=645,2 T=295,7 = 4,56 mMol 1,42 1,57

Da das gef. Verhältnis Al:B:H⁻ = 1:1,0:7,1 sehr genau dem ber. von 1:1:7 entspricht, ist anzunehmen, daß das Produkt noch Lösungsmittel enthält.

VI. Ammoniumpolyalanate

Versuch 8: Leitfähigkeitstiteration von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ in Äther

a. Ausgangsstoffe

274 mg Ammoniumalanat = 0,641 mMol

0,175 m äther. Lösung von $AlH_3 \cdot NMe_3$

10 ml Äther

b. Versuchsdurchführung

Zu dem in Ät₂O suspendierten Alanat wurde bei 23° die Alan-Lösung getropft, wobei der jeweilige Widerstand des Systems gemessen wurde. Nach Beendigung der Titration hatte sich ein glasklares Öl abgesetzt. Das Ergebnis der Leitfähigkeitstiteration ist in Abbildung 3, Seite 25 wiedergegeben.

Versuch 9: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_5H_7[Al_3H_{11}]$

a. Ausgangsstoffe

Ansatz 1

1439,61 mg Ammoniumalanat = 3,36 mMol
 482,45 mg $AlH_3 \cdot NMe_3$ = 5,42 mMol
 25 ml Benzol

Ansatz 2

899,9 mg = 2,105 mMol
 270,45 mg = 3,04 mMol
 25 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Auf das in 15 ml Benzol gelöste Alanat wurde eine Schutzschicht von 5 ml Benzol kondensiert. Unter N_2 wurde nun $AlH_3 \cdot NMe_3$ zugegeben und mit weiteren 5 ml Benzol nachgespült (Ansatz 1). Bei Ansatz 2 wurde das $AlH_3 \cdot NMe_3$ auf die benz. Alanatlösung kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit fl. Luft eingefroren und auf HV evakuiert. Nach dem Auftauen wurde das System 20 Min. bei Raumtemp. gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Daraufhin wurde alles im HV Flüchtige drei Stdn. lang in eine angeschaltete, mit fl. Luft gekühlte Falle gepumpt. Es blieb ein weißer Festkörper zurück. Der abgepumpte Falleninhalte wurde hydrolysiert - bei Ansatz 2 mit H_2O um das NMe_3 erfassen zu können - und so das nicht abreagierte $AlH_3 \cdot NMe_3$ bestimmt.

Ansatz 1: H^- 11,05 mMol $H_2^{x)}$ = 3,68 mMol $AlH_3 \cdot NMe_3)_n$

Ansatz 2: H^- 6,1 mMol $H_2^{xx)}$ = 2,04 mMol $AlH_3 \cdot NMe_3)_n$

NMe_3 27,0 ml $n/10 HCl$ = 2,7 mMol NMe_3

x) p = 175 Torr V = 1165,6 ml T = 295,8 °K

xx) p = 175 V = 646 T = 296,9

Hieraus errechnet sich für die Umsetzung folgende Stöchiometrie:

Ansatz	mMol eingesetzt		mMol abkondensiert		mMol Verbrauch
	AlH_4^-	$\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$	$\text{AlH}_3 (\text{NMe}_3)_n$	NMe_3	$\text{AlH}_4^- / \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$
1	3,36	5,42	3,68	-	1,93:1
2	2,105	3,04	2,04	2,7	2,11:1

Der bei der Reaktion erhaltene, weiße Festkörper wurde mit Benzol aufgenommen (20 ml) und mit soviel Pentan versetzt, bis ein farbloses Öl ausfiel, das in Pentan gerührt, fest wurde. Nach dem Abtrennen von überstehendem Lösungsmittel wurde das Produkt eine Std. im HV getrocknet. Fp. 40° (Zers.)

c. Analyse: $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NC}_3\text{H}_7]_2[\text{Al}_3\text{H}_{11}] \quad \text{C}_{54}\text{H}_{127}\text{AlN} \quad (885,38)$

Al 125,0 8,62 ml $n/20$ Komplexon III = 0,431 mMol 9,3 9,1

H^- 175,75 p=251 V=158,5 T=296,3 = 2,16 mMol 1,23 1,24

N 122,05 5,58 ml $n/20$ HCl = 0,279 mMol 3,2 3,16

Versuch 10: Verhalten von AlH_3 in Benzol/Äther

a. Ausgangsstoffe

Frisch dargestellter AlH_3 (aus 33 mMol LiAlH_4) in 250 ml Äther
300 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Der dargestellte AlH_3 wurde sofort nach dem Abfritten des LiCl mit Benzol versetzt und die klare Lösung heftig durchgerührt.

Es erfolgte keine Trübung durch ausfallenden polymeren AlH_3 .

Die Gehaltsbestimmung der Lösung an AlH_3 (durch Hydrolyse) ergab nach

1 Std.	25 ml	Lösung	p=128	V=645,1	T=296,9	= 4,46 mMol H_2
3 Tagen ^{x)}	25 ml	"	p=130	V=645,3	T=297,9	= 4,52 mMol H_2
7 Tagen	20 ml	"	p=108	V=644,7	T=297,8	= 3,75 mMol H_2

entsprechend einem Gehalt von 1,485, 1,506 bzw. 1,25 (20 ml) mMol AlH_3 .

Versuch 11: Verhalten von $AlH_3 \cdot (At_2O)_n$ gegenüber Benzol

a. Ausgangsstoffe

2,2 mMol frisch hergestellter AlH_3 in 25 ml Äther

b. Versuchsdurchführung

Die AlH_3 -Lösung wurde in 50 ml Benzol einpipettiert. Die über Nacht gerührte Lösung blieb klar. Beim Einengen im WV fiel ein weißer Niederschlag aus. Der erhaltene Rückstand wurde bei 30° eine Std. im HV getrocknet, mit 30 ml Benzol versetzt und die entstandene Suspension abgefrittet. Das Filtrat, das qualitativ Al und H^- enthielt wurde wieder zur Trockne eingeengt und zwei Stdn. im HV (30°) belassen. Nach erneuter Aufnahme des Rückstandes in 30 ml Benzol wurde wieder abgefrittet und die so erhaltene Lösung noch zwei Mal obiger Behandlung unterworfen. Am Ende ergab die Gehaltsbestimmung an AlH_3 in der so erhaltenen Benzollösung etwa 0,26 mMol AlH_3 .

^{x)} Die Konzentrationserhöhung an H^- entstand vermutlich durch häufiges Öffnen des Vorratsgefäßes, wobei im N_2 -Strom Lösungsmittel mitgerissen wurde und so ein Konzentrieren erfolgte.

Versuch 12: Leitfähigkeitstiteration von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit AlH_3 in "Äther/Benzol

a. Ausgangsstoffe

5 ml 0,1035 m benzol. Lösung des Alanats = 0,518 mMol
0,0594 m AlH_3 -Lösung in Benzol/Äther (1:1)

b. Versuchsdurchführung

Zu der in der Meßzelle vorgelegten Alanatlösung wurde die Alanatlösung gegeben. $T = 20^{\circ}$. Während der Titration konnte keine Veränderung der klaren Lösung festgestellt werden. Das Versuchsergebnis findet sich auf Seite 31 Abbildung 5 wiedergegeben.

Versuch 13 (a, b): Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit überschüssigem AlH_3 in "Äther/Benzol

a. Ausgangsstoffe

25 ml (a) bzw. 50 ml (b) einer 0,1036 m benzol. Alanatlösung = 2,59 mMol (a) bzw. 5,2 mMol (b) Ammoniumalanat
ca. 5,1 mMol AlH_3 (aus 5,76 mMol $LiAlH_4$) in 50 ml "Äther (a)
ca. 9,7 mMol AlH_3 (aus 10,8 mMol $LiAlH_4$) in 100 ml "Äther (b)

b. Versuchsdurchführung

Die frisch hergestellten AlH_3 -Lösungen wurden sofort nach dem Abfritten des ausgefallenen $LiCl$ mit der Alanatlösung versetzt. Nach gutem Durchrühren wurde alles im HV Flüchtige abgezogen und der erhaltene, weiße, schmierige Rückstand 45 Min. im HV getrocknet. Es wurde mit 50 ml Benzol aufgenommen und die entstandene Suspension über Nacht gerührt. Die nach dem Abtrennen des Niederschlags

erhaltene Lösung wurde im WV eingeeengt und das so erhaltene farblose Öl 15 Min. im HV getrocknet, daraufhin mit 50 ml Benzol aufgenommen. Aus der klaren Lösung fiel bei eintägigem Stehen bei Raumtemp. kein Niederschlag mehr aus. Es wurde mit soviel Pentan versetzt, bis ein farbloses Öl anfiel, das abgetrennt und eine Std. im HV von flüchtigen Anteilen befreit wurde.

c. Analyse:

Einwaage (mg)	%H ⁺ gef.	%Al gef.	Al:H ⁺	Vers.
233,01	p=393,5 V=161,7 T=296 = 3,44 mMol = 1,48%	-	3,52 mMol H ₂ 1,13 mMol Al = 1:3,12	a
129,3	p=201,4 V=158 T=295,9 = 1,73 mMol = 1,34%	237,15 mg Oxi- nat = 10,8%	1:3,35	b

Versuch 13 (c, d): Stöchiometrische Umsetzung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit AlH_3 (1:1, 2:1)

a. Ausgangsstoffe

50 ml (c) bzw. 10 ml (d) einer 0,1036 m benzol. Alanatlösung = 5,2 mMol (c) bzw. 1,036 mMol (d) Ammoniumalanat
90 ml (c) bzw. 17,4 ml (d) einer 0,0594 m AlH_3 -Lösung in t_2O/C_6H_6 = 5,34 mMol (c) bzw.

b. Versuchsdurchführung

Die Umsetzung (c) erfolgte wie im Versuch 13a und 13b beschrieben. Bei Versuch (d) wurde sofort nach dem Abziehen der Lösungsmittel ein klares Öl erhalten, von dem ein IR-Spektrum angefertigt wurde.

Die Analyse des aus Versuch (c) erhaltenen Öls ergab:

H⁺ 228,55 p=329,5 V=160,5 T=297 = 2,86 mMol 1,25

Versuch 14: Umsetzung des aus Versuch 13b isolierten Produkts
mit B₂H₆

a. Ausgangsstoffe

784,2 mg "Polyalanatöl" in 20 ml Benzol

9,65 mMol B₂H₆ (p = 265 V = 671,8 T = 295,8)

b. Versuchsdurchführung

Das in Benzol gelöste Produkt wurde mit fl. Luft eingefroren und das Reaktionsgefäß auf HV evakuiert. Nach dem Aufkondensieren des B₂H₆ wurde das System aufgetaut und bei Raumtemp. 70 Min. gerührt. Aus der klaren Lösung entstand eine Emulsion feiner Öltröpfchen im Lösungsmittel. Nach Abkühlen des Reaktionsgefäßes auf -115° (es konnte keine H₂-Abspaltung beobachtet werden) wurde das überschüssige B₂H₆ in den Meßkolben zurückkondensiert. Es wurden 5,35 mMol Gas (p = 148 V = 669,5 T = 296,8) zurückerhalten.

Bei der qualitativen Probe konnte jedoch im abkondensierten Gas Al nachgewiesen werden, d.h. bei der Reaktion entstandenes Al(BH₄)₃ war mit in den Meßkolben gelangt, sodaß der effektive B₂H₆-Verbrauch höher liegt als 4,3 mMol.

Das Reaktionsgefäß wurde auf Raumtemp. erwärmt und alle flüchtigen Anteile über Nacht in eine mit fl. Luft gekühlte Falle kondensiert. Hierin konnten durch Analyse 0,313 mMol Al(BH₄)₃ nachgewiesen werden:

H^- $p=420,5$ $V=162,3$ $T=293,5$ = 3,73 mMol $Al:H^- = 1:11$ (ber. 1:12)
 Al 6,8 ml $n/20$ Komplexon III = 0,34 mMol

Das als Reaktionsrückstand verbliebene, glasklare Öl wurde anhand der Analysenwerte und seiner Spektren als $(C_8H_{17})_3NC_3H_7Al(BH_4)_4$ identifiziert.

Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Al(BH_4)_4]$ $C_{27}H_{74}AlB_4N$ (482,99)

B 137,3 10,98 ml $n/10$ NaOH = 1,098 mMol 8,7 9,12

H^- 155,65 $p=148,1$ $V=645,5$ $T=297,8$ = 5,16 mMol 3,32 3,32

$\nu_{BH} = 2470, 2405 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{AlHB} = 2230, 2145 \text{ cm}^{-1}$

$\delta^{11}B = 32,7 \text{ ppm}$ $I_{BH} = 83,8 \text{ Hz}$

Das Versuchsergebnis ist in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15: Vergleich der gefundenen und berechneten Stöchiometrie der Reaktion bei Vorliegen eines a) $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Al_2H_7]$ bzw. b) $[(C_8H_{17})_3NC_3H_7]_2[Al_3H_{11}]$

Einwaage (mg)	entst. $Al(BH_4)_3$		B_2H_6 -Verbr. $\Delta Al(BH_4)_3$ ΔB_2H_6			
	ber.	gef.	ber.	gef.		
a) 784,2 = 1,71 mMol	1,71	0,313	5,98	4,3	-1,397	-1,68
b) 784,2 = 0,885 mMol	0,885	0,313	4,87	4,3	-0,572	-0,57

VII. Tetraboranatoalanate

Versuch 15: Leitfähigkeitstitration von $Al(BH_4)_3$ mit äther.

$LiBH_4$ -Lösung

a. Ausgangsstoffe

0,794 g $Al(BH_4)_3 \cdot O\ddot{A}t_2 = 5,45 \text{ mMol}$

9 ml $\ddot{A}t_2O = 10,06 \text{ ml } 0,54 \text{ m } Al(BH_4)_3\text{-Lösung}$

($d_{\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^\text{At}_2} = 0,75 \text{ g/ml}$)

0,37 m äther. LiBH_4 -Lösung

b. Versuchsdurchführung

Das $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^\text{At}_2$ wurde in der Zelle vorgelegt und soweit verdünnt bis die Elektroden ganz in die Lösung eintauchten. Aus der Burette wurde langsam die LiBH_4 -Lösung zugegeben. In der klaren Lösung waren während der Messung keine Veränderungen zu bemerken. ($T = 21^\circ$). Das Ergebnis ist in Abbildung 7, Seite 39 aufgetragen.

Die bei der Leitfähigkeitstitation erhaltene Lösung wurde in eine Falle überführt, das Lösungsmittel bei 0° abkondensiert und der verbliebene, inhomogene, weiße, schmierige Rückstand bei Raumtemp. im ÖV 2-3 Stdn. "getrocknet", wobei eine mit fl. Luft gekühlte Falle vorgeschaltet wurde. Das Kondensat dieser Falle wurde hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde auf 250 ml aufgefüllt und aus je 125 ml A und B bestimmt.

Diese Analyse ergab:

A 10,26 ml $n/20$ Komplexon III = 1,03 mMol (gesamt)

B 14,4 ml $n/10$ NaOH = 2,88 mMol "

H^- $p=328$ $V=679,6$ $T=298,5$ = 11,99 mMol "

Hieraus folgt: $\text{Al}:\text{B}:\text{H}^- = 1:2,8:11,64$, d.h. aus dem von Äther befreiten Rückstand wurde $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^\text{At}_2$ abkondensiert.

Versuch 16: Leitfähigkeitstitation von NaBH_4 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in "Äthe

a. Ausgangsstoffe

24,2 mg NaBH_4 = 0,64 mMol

0,035 m äther. $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung

b. Versuchsdurchführung

Das in der Meßzelle vorgelegte NaBH_4 wurde in 10 ml Äther suspendiert. Bei 21° wurde die $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung zugegeben. Während der Titration traten im System keine Veränderungen auf. Die Titrationskurve ist in Abbildung 7, Seite 39 dargestellt.

Versuch 17: Umsetzung von LiBH_4 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^\text{Ät}_2$ (1:1) in Äther

a. Ausgangsstoffe

935 mg $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^\text{Ät}_2 = 6,425 \text{ mMol}$

378 ml 0,17 m äther. LiBH_4 -Lösung = 6,425 mMol

b. Versuchsdurchführung

Zum vorgelegten $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^\text{Ät}_2$ wurde, nachdem eine Trennschicht aus Äther aufkondensiert war, unter N_2 die LiBH_4 -Lösung zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde mit fl. Luft gekühlt und auf HV evakuiert. Nach dem Auftauen wurde das System gut durchmischt, und das Lösungsmittel bei 0° in eine benachbarte Falle kondensiert. Nach der Hydrolyse des Kondensats konnten nur geringe Spuren von H_2 nachgewiesen werden. Demnach trat bei der Reaktion keine B_2H_6 -Abspaltung ein.

Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltene schmierige Rückstand wurde 3-4 Stdn. lang von flüchtigen Anteilen befreit, die in einer mit fl. Luft gekühlten Falle gesammelt und analysiert wurden:

Al 14,6 ml $\text{n}/20$ Komplexon III = 0,73 mMol

B 20,42 ml $\text{n}/10$ NaOH = 2,042 mMol

H^- p=240 V=677,6 T=295 = 8,83 mMol

Das gef. Verhältnis von $\text{Al}:\text{B}:\text{H}^- = 1:2,8:12,1$ zeigt, daß sich $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^{\text{II}}\text{Ät}_2$ abgespalten hatte (ber. 1:3:12).

Versuch 18: Umsetzung von NaBH_4 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Äther

a. Ausgangsstoffe

476,2 mg $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}^{\text{II}}\text{Ät}_2 = 3,27 \text{ mMol}$

142,2 mg $\text{NaBH}_4 = 3,75 \text{ mMol}$

50 ml Äther

b. Versuchsdurchführung

Zum vorgelegten $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in $\text{Ät}_2\text{O}$ wurde das NaBH_4 gegeben und die Suspension eine Woche lang gerührt. Es wurde abgefrittet und das Filtrat auf Na geprüft. Der Test verlief negativ. Im festen Rückstand (NaBH_4) konnte kein Al nachgewiesen werden.

Versuch 19: ^{11}B -KMR-Untersuchungen an $\text{LiBH}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Gemischen
(1:1, 1:2, 2:1)

a. Ausgangsstoffe

0,491 m äther. LiBH_4 -Lösung (Lsg. A)

0,1234 m äther. $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung (Lsg. B)

b. Versuchsdurchführung

(1:1) 3 ml Lsg. A = 1,473 mMol + 12 ml Lsg. B = 1,48 mMol

(2:1) 6 ml Lsg. A = 2,946 mMol + 12 ml Lsg. B = 1,48 mMol

(1:2) 1,5 ml Lsg. A = 0,737 mMol + 12 ml Lsg. B = 1,48 mMol

Die Mischungen wurden bei Raumtemp., -20° , -30° und -50° vermessen. Zur Auswertung wurde aus mehreren übereinandergelegten

Spektren graphisch ein resultierendes ermittelt.

Versuch 20: ^{11}B -KMR-Untersuchungen im System LiAlH_4 /" BH_3 " in THF
(1:1, 1:2, 1:3, 1:4)

a. Ausgangsstoffe

0,25 m LiAlH_4 -Lösung in THF (Lsg. A)

0,671 m " BH_3 "-Lösung in THF (Lsg. B)

b. Versuchsdurchführung

(1:1) 20,05 ml (A) = 5,01 mMol LiAlH_4 + 7,5 ml (B) = 5,03 mMol " BH_3 "

(1:2) 20,05 ml (A) = 5,01 mMol LiAlH_4 + 15 ml (B) = 10,06 mMol " BH_3 "

(1:3) 10,0 ml (A) = 2,5 mMol LiAlH_4 + 11,25 ml (B) = 7,55 mMol " BH_3 "

(1:4) 10,0 ml (A) = 2,5 mMol LiAlH_4 + 15 ml (B) = 10,06 mMol " BH_3 "

Zu der auf -20° gekühlten Alanat-Lösung wurde die B_2H_6 -Lösung gegeben und die Mischungen bei -20° im ÖV eingengt. Die ^{11}B -KMR-Spektren wurden bei -20° und Raumtemp. aufgenommen.

Versuch 21: Leitfähigkeitstiteration von $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NC}_3\text{H}_7[\text{BH}_4]$ mit
 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Äther

a. Ausgangsstoffe

0,11 m äther. $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung

455,6 mg Ammoniumboranat = 1,11 mMol

b. Versuchsdurchführung

Das in der Meßzelle bei 21° vorgelegte Ammoniumboranat wurde mit 9 ml Äther aufgeschlämmt. Nachdem 10 ml $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung zugegeben waren, lag eine trübe Emulsion vor; danach traten keine

Veränderungen mehr auf. Das Ergebnis ist in Abbildung 10, Seite 45 wiedergegeben.

Versuch 22: Umsetzung von $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot O\ddot{A}t_2$

a. Ausgangsstoffe

1287,6 mg Ammoniumboranat = 3,13 mMol

1,45 ml 2,16 m benzol. $Al(BH_4)_3 \cdot O\ddot{A}t_2$ -Lösung = 3,13 mMol

b. Versuchsdurchführung

Das Ammoniumboranat wurde in 20 ml Benzol gelöst, eingefroren (fl. Luft) und darüber eine Schutzschicht Benzol kondensiert.

Dann wurde die $Al(BH_4)_3 \cdot O\ddot{A}t_2$ -Lösung zubipettiert und das System auf HV evakuiert. Nach dem Auftauen und heftigem Rühren - die Lösung trübte sich - setzte sich ein farbloses Öl ab. Es wurde eine gekühlte (fl. Luft) Falle zugeschaltet; darin konnte nach einer Std. (ohne ziehende Pumpe) und einer Std. (mit laufender Pumpe) weder B_2H_6 noch Al nachgewiesen werden.

Es verblieb ein farbloses, klares Öl, das unter Zuschaltung einer weiteren Falle (fl. Luft) drei Stdn. im ÖV und eine Std. im HV "getrocknet" wurde. In dieser Falle konnte keine hydrolysierbare Substanz nachgewiesen werden.

Das erhaltene Öl rußte beim Verbrennen noch stark (Benzol), weshalb es in Pentan aufgeschlämmt wurde. Das Pentan wurde nach einem Tag abpipettiert und das so erhaltene Öl zwei Stdn. im HV getrocknet, und danach analysiert.

c. Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_5H_7Al(BH_4)_4$ $C_{27}H_{74}AlB_4N$ (483,10)

Al	95,4	2,7 ml	$n/20$ Komplexon III	= 0,135 mMol	3,8	5,6
B	136,7	7,05 ml	$n/10$ NaOH	= 0,705 mMol	5,6	9,12
H ⁻	95,4	p=249 V=157,5 T=299,1		= 2,14 mMol	2,25	3,32

Hieraus folgt ein Verhältnis von H⁻:B:Al = 16,0:3,7:1,0, was die Bildung eines 1:1-Komplexes nahelegt. Die Analysendaten lassen erkennen, daß das Produkt noch Lösungsmittel enthält (vgl. Tabelle 5, Seite 47).

Versuch 23: Umsetzung von $(C_4H_9)_4N[BH_4]$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot O\ddot{A}t_2$

a. Ausgangsstoffe

755,8 mg $Al(BH_4)_3 \cdot O\ddot{A}t_2$ = 5,19 mMol
 1335,0 mg Ammoniumboranat = 5,19 mMol
 50 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Das in 20 ml Benzol gelöste $Al(BH_4)_3 \cdot O\ddot{A}t_2$ wurde mit fl. Luft eingefroren, darauf eine Schutzschicht von 10 ml Benzol kondensiert. Dann wurde das Ammoniumboranat, in 20 ml Benzol gelöst, zupipettiert, die Mischung eingefroren und auf HV evakuiert. Nach dem Auftauen und 1/2 stdg. Rühren schied sich aus der Lösung ein spez. schwereres Öl ab. Es wurde zunächst mit fl. Luft eingefroren (dabei konnten nur Spuren von nicht kondensierbarem Gas festgestellt werden), dann wurde das Reaktionsgemisch auf -78° abgekühlt. Hierbei konnte kein B₂H₆ nachgewiesen werden. Alles bei Raumtemp. Flüchtige wurde nun bei laufender HV-Pumpe drei Stdn. lang in eine mit fl. Luft gekühlte Falle kondensiert und aus dieser,

der bei -78° flüchtige Anteil isoliert. Darin konnte neben Benzol auch eindeutig Äther nachgewiesen werden (PMR-Spektrum). Der verbliebene Reaktionsrückstand wurde mit Pentan versetzt und gerührt. Im abpipettierten Pentan konnte keine hydrolysierbare Substanz festgestellt werden. Nach weiterem zweimaligen Auswaschen mit Pentan wurde das erhaltene halb-feste Produkt vier Stdn. im HV von flüchtigen Anteilen befreit.

c. Analyse: $(C_4H_9)_4NAl(BH_4)_4$ $C_{16}H_{32}AlB_4N$ (328,79)

Al	94,4	5,6 ml $\frac{n}{20}$ Komplexon III	= 0,28 mMol	8,0	8,21
B	87,1	9,6 ml $\frac{n}{10}$ NaOH	= 0,96 mMol	12,0	13,15
H ⁻	220,4	p=273 V=648 T=293,7	= 9,67 mMol	4,40	4,91

Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von $H^{-}:B:Al = 14,9:3,8:1$ (ber. 16:4:1).

Versuch 24: Umsetzung von $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit B_2H_6

a. Ausgangsstoffe

6500 mg Ammoniumalanat = 15,7 mMol

350 mMol "BH₃" (aus 10 g NaBH₄)

250 ml Benzol / 50 ml Pentan

b. Versuchsdurchführung

Das in Benzol gelöste Alanat wurde mit Pentan versetzt, wobei die Lösung klar blieb. Es wurde auf 0° abgekühlt und unter heftigem Rühren B_2H_6 eingeleitet. Der Fortgang der Reaktion wurde durch Messung der Leitfähigkeit beobachtet.

Einleiten von B_2H_6

Min.	0	5	10	15	20	25	30
Siemens $\cdot 10^{-6}$	1,4	1,43	1,58	1,69	1,75	1,85	2,0
	35	40	45	50	55 ^{x)}	60	65
	2,22	2,46	2,51	2,65	1,11	0,66	0,22
	70	80					
	0,12	0,048					

Das Reaktionsprodukt wurde auf etwa 100 ml im WV eingeeengt und das über dem "Öl stehende Benzol abpipettiert. Das verbliebene farblose "Öl befreite man im HV eine Std. lang von flüchtigen Anteilen.

Analyse des "Öls:

a. Rohprodukt

Al 374,4 10,5 ml $n/20$ Komplexon III = 0,525 mMol 5,95
 H^- 374,4 $p=293$ $V=677,4$ $T=295,7$ = 10,8 mMol 2,88

b. mit Pentan ausgewaschenes Produkt

Al 389,3 17,1 ml $n/20$ Komplexon III = 0,855 mMol 5,94
 H^- 389,3 $p=292$ $V=677,7$ $T=295$ = 10,8 mMol 2,78
 $Al:H^- = 1:13,1$ (a); $Al:H^- = 1:12,6$ (b)

Diese Analysendaten legen die Bildung eines $(C_8H_{17})_3NC_5H_7[AlH(BH_4)_3]$ (ber. Al: 5,76 H^- : 2,78) nahe.

Das "Öl wurde nochmals in Benzol aufgeschlämmt, erneut bei Raumtemp. etwa eine Std. lang B_2H_6 eingeleitet und wie oben aufgearbeitet.

x) Die Lösung wurde trübe und es setzte sich ein farbloses "Öl ab.

Analyse:

Al	509,4	21,9 ml	$n/20$ Komplexon III	= 1,095 mmol	5,82
B	509,4	34,5 ml	$n/10$ NaOH	= 3,45 mmol	7,46
H ⁻	110,5	p=397 V=160,4 T=297		= 3,44 mmol	3,12
Al:B:H ⁻ = 1:3,12:14,4					

Diese Daten sprechen mehr für das Vorliegen eines $(C_8H_{17})_3NC_3H_7AlH(BH_4)_3$ (s.o.) als für ein $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Al(BH_4)_4]$ (ber. Al: 5,6 B: 9,12 H⁻: 3,32), bzw. ziemlich exakt für ein 9:1-Gemisch der beiden Verbindungen.

Um zu untersuchen, ob das Produkt $Al(BH_4)_3$ abspaltet wurde es bei 50° drei Std. lang im HV belassen. Die Analyse des Rückstandes ergab:

Al	278,0	12,3 ml	$n/20$ Komplexon III	= 0,615 mmol	5,96
B	278,0	16,45 ml	$n/10$ NaOH	= 1,65 mmol	6,4
H ⁻	278,0	p=215 V=651 T=295		= 7,59 mmol	2,73
Al:B:H ⁻ = 1:2,7:12,4					

Die Analysendaten lassen ein Absinken des B und H⁻-Wertes erkennen, jedoch keine Erniedrigung des Al-Wertes, sodaß eine Abspaltung von $Al(BH_4)_3$ ausgeschlossen werden kann.

Versuch 25: Quantitative Verfolgung der B_2H_6 -Aufnahme durch
 $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$

a. Ausgangsstoffe

70 ml 0,07 m benzol. Alanatlösung = 4,9 mmol

B_2H_6 aus dem Vorratskolben

b. Versuchsdurchführung

Die benzol. Lösung wurde mit fl. Luft eingefroren und das Reaktionsgefäß auf HV evakuiert. Aus dem Meßkolben wurde B_2H_6 aufkondensiert und das System auf Raumtemp. erwärmt. Nach dem Auftauen trat sofort B_2H_6 -Aufnahme ein (Druck im Reaktionsgefäß fiel). Berücksichtigt man die Zeit, in der die B_2H_6 -Aufnahme stattfinden konnte (drei Mal mußte verbrauchtes B_2H_6 zukondensiert werden), so dauerte die Aufnahme bei einem Druck zwischen 400 und 100 Torr etwa zwei Std. Es entstand eine trübe Lösung, die auf -78° abgekühlt wurde. Das überschüssige B_2H_6 wurde in den Meßkolben zurückkondensiert.

Von eingesetzten 12,12 mMol B_2H_6 ($p = 333,5$ V = 671,7 T = 294,2) wurden 2,26 mMol nicht verbraucht ($p = 625$ V = 666,4 T = 294,9). Der gef. B_2H_6 -Verbrauch von 9,86 mMol entspricht einem Verhältnis von $AlH_4^-:B_2H_6 = 1,0:2,02$ (ber. für die Bildung eines $Al(BH_4)_4^-$ Anions: 1,0:2,0).

VIII. Boranatoberyllate

Versuch 26: Leitfähigkeitstitration von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ mit äther. $Be(BH_4)_2$ -Lösung

a. Ausgangsstoffe

228,7 mg Ammoniumboranat = 0,556 mMol

0,064 m äther. $Be(BH_4)_2$ -Lösung

b. Versuchsdurchführung

Das in 10 ml Äther suspendierte Ammoniumboranat wurde bei 21° mit

der $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ -Lösung versetzt. Im Verlauf der Titration verwandelte sich die Suspension in eine Emulsion. Der Titrationsverlauf ist auf Seite 49, Abbildung 11 wiedergegeben.

Versuch 27: Darstellung von $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NC}_5\text{H}_7[\text{Be}(\text{BH}_4)_3]$

a. Ausgangsstoffe

307,1 mg $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 = 7,945 \text{ mMol}$

3259,4 mg Ammoniumboranat = 7,945 mMol

50 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Auf das in Benzol gelöste Ammoniumboranat wurde im HV das $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ aufkondensiert ^{x)} und das Reaktionsgut nach dem Auftauen eine Std. gerührt (Raumtemp.). Dabei ging das $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ in Lösung. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und das Reaktionsprodukt - ein farbloses Öl - eine Std. lang im HV von flüchtigen Anteilen befreit. In der angeschalteten Falle konnte qualitativ kein Be nachgewiesen werden, jedoch (vermutlich infolge durch Hydrolyse) etwas H^- (0,84 mMol H_2) und B. Demnach spaltet sich kein $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ mehr vom Komplex ab.

Der erhaltene, ölige Reaktionsrückstand wurde in 50 ml Benzol gelöst, die fast klare Lösung durch eine G_4 -Fritte gesaugt und das Filtrat mit soviel Pentan versetzt, bis ein glasklares Öl ausfiel.

^{x)} Das flüchtige Boranat wurde immer aus einer Wägefalle in eine Zwischenfalle kondensiert, die entnommene Menge bestimmt und danach die entsprechende Menge Ammoniumboranat vorgelegt.

Das Lösungsmittel über der öligen Phase wurde abpipettiert und das erhaltene Produkt eine Std. im HV "getrocknet".

c. Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Be(BH_4)_3]$ $C_{27}H_{70}B_3BeN$ (450,15)

B 206,3 12,9 ml $n/10$ NaOH = 1,29 mMol 6,8 7,2

Be 408,5 17,2 ml $n/10$ HCl = 0,882 mMol^{x)} 1,95 2,0

H⁻ 408,5 $p=289$ $V=648,3$ $T=292,9$ = 10,26 mMol 2,51 2,66

N 126,2 2,3 ml $n/10$ HCl = 0,23 mMol 2,55 3,12

x) 5 ml Urtiter = 0,3129 mMol = 6,1 ml $n/10$ HCl

Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von Be:B:N:H⁻ = 1:2,9:0,8:11,6, was dem ber. von 1:3:1:12 entspricht.

Versuch 28: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Be(BH_4)_3]$

a. Ausgangsstoffe

114,3 mg $Be(BH_4)_2$ = 2,96 mMol

760,1 mg Ammoniumboranat = 2,96 mMol

100 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Die Umsetzung erfolgte wie in Versuch 27 beschrieben. Nach dem Auftauen wurde eine Std. bei Raumtemp. gerührt, wobei ein im Benzol unlösliches Öl anfiel. Nach dem Abziehen alles Flüchtigen (45 Min., HV, 30°) konnte in der angeschalteten Falle 0,914 mMol H₂ ($p = 108,5$ $V = 156,2$ $T = 297,5$) und 0,22 mMol B (4,4 ml $n/20$ NaOH) sowie qualitativ Be nachgewiesen werden, was die teilweise Abspaltung von $Be(BH_4)_2$ (gef. B:H⁻ = 1:4,15; ber. B:H⁻ = 1:4) zeigt. Der feste, weiße Rückstand von $(C_4H_9)_4NBe(BH_4)_3$ wurde mit 100 ml Pentan ausgewaschen und 15 Min. im HV getrocknet.

c. Analyse: $(C_4H_9)_4N[Be(BH_4)_3]$ $C_{16}H_{48}B_3BeN$ (295,95)

B	126,3	10,6 ml $n/10$ NaOH	= 1,06 mmol	9,1	11,0
Be	126,3	7,5 ml $n/10$ HCl ^x)	= 0,40 mmol	2,89	3,05
H ⁻	126,3	p=124 V=645,1 T=296,4	= 4,35 mmol	3,45	4,06
N	283,5	8,35 ml $n/10$ HCl	= 0,84 mmol	4,12	4,76

x) 5 ml Urtiter = 0,3129 mmol = 5,8 ml $n/10$ HCl

Dies entspricht einem Verhältnis von Be:B:H⁻:N = 1:2,65:10,85:0,93
(ber. 1:3:12:1).

Versuch 29: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Be_2(BH_4)_5]$

a. Ausgangsstoffe

544,98 mg Ammoniumdiboranat = 1,29 mmol $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Be_2(BH_4)_5]$

122,74 mg $Be(BH_4)_2$ = 3,175 mmol

25 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Die Komponenten wurden wie in Versuch 27 beschrieben zur Reaktion gebracht. Nach dem Auftauen wurde 35 Min. bei Raumtemp. gerührt, wobei im Benzol ein weißer Festkörper und eine ölige Substanz beobachtet wurden. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78° abgekühlt und das entstandene, nicht kondensierbare Gas in einem Meßkolben überführt. Seine Menge wurde zu 0,69 mmol ($p = 18$ V = 667,37 T = 295,3) ermittelt. Die Verhältnisanalyse dieses Gases ergab nach erfolgter Hydrolyse 3,53 mmol H_2 ($p = 101,5$ V = 643,6 T = 296,4) und 1,005 mmol B (10,05 ml $n/10$ NaOH) woraus sich B:H⁻ = 1:3,5 ergibt. Obwohl der Borwert für gebildetes B_2H_6

(ber. $B:H^- = 1:3$) zu niedrig ist (bei der Zersetzung des Gases in der HV-Apparatur schlägt sich immer etwas $B(OH)_3$ in Teilen nieder, die schlecht ausgespült werden können), kann man auf Grund der großen Flüchtigkeit des Produkts bei -78° annehmen, daß sich bei der Reaktion B_2H_6 abspaltet. Dies zeigt auch die IR-spektroskopische Untersuchung des bei Versuch 35 erhaltenen Gases.

Nach dem Auftauen des Reaktionsgutes wurde alles bei Raumtemp. Flüchtige in eine mit fl. Luft gekühlte Falle gepumpt, wobei als Rückstand ein glasklares Öl erhalten wurde. Die in der gekühlten Falle verbliebene Suspension weißer Flocken im Benzol wurde hydrolysiert, wobei $4,2 \text{ mmol } H_2$ ($p = 66,5 \text{ V} = 1162,4 \text{ T} = 295,9$) = $0,525 \text{ mmol } Be(BH_4)_2$ erhalten wurden. Die qualitative Probe für Be und B verlief positiv.

Das verbliebene glasklare Öl wurde mit Pentan versetzt, die Emulsion gerührt, das Lösungsmittel abpipettiert und das Öl eine Std. im HV getrocknet.

c. Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Be_2(BH_4)_5]$ $C_{27}H_{78}B_5Be_2N$ (488,91)

H^- 116,32 $p=121$ $V=641,6$ $T=295,9 = 4,26 \text{ mmol}$
 $p=20$ $V=153$ $T=296,4 = 0,17 \text{ mmol}$
 $=4,43 \text{ mmol } 3,82 \text{ 4,08}$

Aus der für die Aufnahme des ^{11}B -KMR-Spektrums (in THF) verwendeten Substanz wurde das Verhältnis B:Be bestimmt.

B: 28,5 ml 0,05 n NaOH ($f = 0,985$) = 1,404 mmol

Be: 22,0 ml 0,05 n $HCl^{x)}$ = 0,592 mmol

$x)$ 1 ml $HCl = 0,0269 \text{ mmol } Be(\text{Urtiter})$

Hieraus errechnet sich ein Verhältnis von B:Be = 5:2,11 (ber. 5:2).

Die Bildung des $Be_2(BH_4)_5$ -Anions wird auch durch die Stöchiometrie der Reaktion (Tab. 16) bestätigt.

Tabelle 16: Gefundene (a) und berechnete (b) Stöchiometrie für die Entstehung eines $\text{Be}_2(\text{BH}_4)_6$ -Anions (mMol)

	eingesetzt		Verbrauch	entstand.	Verhältnis
	B_2H_7^-	$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	" BH_3 "	$\text{B}_2\text{H}_7^-/\text{"BH}_3\text{"}/\text{Be}(\text{BH}_4)_2$
(a)	1,29	3,17	2,645	1,29 (Mittel)	1 : 1 : 2,05
(b)	1,29	3,17	2,58	1,29	1 : 1 : 2,0

IX. Pentaboranato-zirkonate und -hafnate

Versuch 30: Umsetzung von LiBH_4 mit $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ (1:1) in Äther

a. Ausgangsstoffe

1200 mg $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ = 5,06 mMol

10,56 ml 0,478 m äther. LiBH_4 -Lösung = 5,06 mMol

b. Versuchsdurchführung

Unter HV wurde auf die vorgelegte LiBH_4 -Lösung das $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ aufkondensiert. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wurde dieses - eine klare Lösung - kurz durchgerührt und auf -78° abgekühlt.

Hierbei schied sich ein spez. schwereres Öl ab (farblos). Die über dem Öl stehende Lösung (enthält qualitativ H^- und Hf) wurde abpipettiert und auf das Öl nochmals 10 ml Äther aufkondensiert.

Nach erneutem Durchrühren entfernte man die äther. Phase. Das so bei -78° drei Mal mit 10 ml Äther gereinigte Öl wurde mit 50 ml Äther versetzt und die, bei Raumtemp. entstandene Lösung, analysiert.

c. Analyse:

H⁻ 10 ml Lsg. p=402 V=681,4 T=294,8 = 14,9 mMol

Hf 10 ml Lsg. 15,22 ml ⁿ/20 Komplexon III = 0,761 mMol

Li 10 ml Lsg. 6 ml ⁿ/10 HCl = 0,6 mMol

Das gef. Verhältnis von H⁻:Hf:Li = 19,6:1:0,8 zeigt, daß bei -78° ein Komplex der Zusammensetzung LiBH₄:Hf(BH₄)₄ = 1:1 (H⁻:Hf:Li = 20:1:1) vorlag.

Versuch 31: "Ätherabbau an LiHf(BH₄)₅·nÄt₂O zwischen -80 und -20°

a. Ausgangsstoffe

392,2 mg Hf(BH₄)₄ = 1,653 mMol

7,6 ml 0,22 m äther. LiBH₄-Lösung = 1,67 mMol

Gesamtmenge Äther: 5,4388 g

b. Versuchsdruchführung

Die äther. LiBH₄-Lösung wurde in das Reaktionsgefäß einpipettiert und unter HV darauf die gewogene Menge Hf(BH₄)₄ aufkondensiert. Nach dem Auftauen des Systems wurde längere Zeit bei Raumtemp. gerührt. Nachdem das System auf -100° abgekühlt worden war, wurde die noch flüssige Phase von dem entstandenen weißen Festprodukt in einen angeschmolzenen Kolben mit Abschmelzstelle abgetrennt. Der Ansatzkolben wurde dann abgeschmolzen. Nun wurde in Intervallen von 10° der bei der jeweiligen Erwärmung freiwerdende Äther abgepumpt, ausgewogen und durch H⁻-Analyse auf Anwesenheit von Hf(BH₄)₄ geprüft. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde das Reaktionsgefäß etwa drei Stdn. bei der jeweiligen Temp. belassen.

c. Analyse:

1. Der zwischen -80° und -20° aufgefangenen Äthermengen

Temp- intervall	gewogene Ges.menge	durch H^{-} -Anal.best. Anteil an $Hf(BH_4)_4$	reiner "Ätheranteil	Gesamt- äther
bis -80°	989,8 mg	2,5 mg x1)	987 mg	13,3 mMol
$-80/-70^{\circ}$	40,8 mg	1 mg x2)	39,8 mg	13,8 mMol
$-70/-60^{\circ}$	189,9 mg	10,7 mg x3)	179,2 mg	16,2 mMol
$-60/-50^{\circ}$	71,3 mg	11,4 mg x4)	59,9 mg	17,0 mMol
$-50/-40^{\circ}$	86,9 mg	15,6 mg x5)	71,3 mg	18,0 mMol
$-40/-30^{\circ}$	122,2 mg	28 mg x6)	94,2 mg	19,3 mMol
$-30/-20^{\circ}$	226,6 mg	121 mg x7)	106 mg	20,7 mMol
$-20/-10^{\circ}$	24,0 mg	13 mg x8)	11 mg	20,9 mMol

x1) p= 22,5 V=154 T=295 = 0,19 mMol H_2

x2) p= 9 V=154 T=295 = 0,07 mMol H_2

x3) p= 85 V=155,7 T=294 = 0,72 mMol H_2

x4) p= 92 V=155,8 T=296 = 0,77 mMol H_2

x5) p=123 V=156,5 T=295 = 1,05 mMol H_2

x6) p=219 V=158,3 T=293 = 1,89 mMol H_2

x7) p=220 V=677,8 T=293 = 8,13 mMol H_2

x8) p=102 V=154 T=292 = 0,86 mMol H_2

2. Der bei -100° abgetrennten Ätherlösung

Auswaage der im HV flüchtigen Anteile 2718,9 mg

H^{-} Analyse des Kondensats 77,7 mg $Hf(BH_4)_4$ x)

nicht flüchtiger Rückstand ($LiBH_4$) 2,8 mg

d.h. es wurden 2638,4 mg Äther abdekantiert

x) p = 142 V = 676,9 T = 294,2 = 5,33 mMol H_2

Versuch 32: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Zr(BH_4)_5]$

a. Ausgangsstoffe

1133,55 mg $Zr(BH_4)_4$ = 7,53 mMol

3042,1 mg + 6,03 ml 0,0228 m benzol. Ammoniumboranat-Lösung
= 7,53 mMol

50 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Das aus einer Wägefalle entnommene $Zr(BH_4)_4$, wurde unter HV auf die stöchiometrische Menge des Ammoniumboranats in Benzol aufkondensiert. Nach dem Auftauen der Lösung wurde eine halbe Std. bei Raumtemp. gerührt, wobei sich am Boden der Reaktionsfalle ein farbloses Öl abschied. Nach halbstündigem Abziehen alles Flüchtigen im HV (Raumtemp.) konnte in der angeschalteten Falle durch Hydrolyse 1,17 mMol H_2 ($p = 156 \text{ V} = 157,1 \text{ T} = 298,3$) = 0,073 mMol $Zr(BH_4)_4$ (Test auf Zr verlief positiv) nachgewiesen werden, d.h. es hatten 99% des eingesetzten $Zr(BH_4)_4$ abreagiert. Der als klares, farbloses Öl erhaltene Reaktionsrückstand wurde in 50 ml Pentan gerührt, das überstehende Lösungsmittel abpipettiert ($Zr(BH_4)_4$ ist in Pentan löslich) und das so erhaltene ölige Produkt eine Std. im HV von flüchtigen Anteilen befreit.

c. Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Zr(BH_4)_5]$ $C_{27}H_{78}B_5NZr$ (562,20)

B	269,68	21,75 ml $\frac{n}{10}$ NaOH	= 2,175 mMol	8,7	9,62
H ⁺	269,68	p=258 V=647,7 T=296,6	= 9,04 mMol	3,4	3,67
N	514,9	8,1 ml $\frac{n}{10}$ HCl	= 0,81 mMol	2,3	2,49
Zr	455,05	108,63 mg ZrO_2	= 0,882 mMol	17,7 ^{x)}	16,22

^{x)} Wahrscheinlich wird bei der grav. Zr-Bestimmung B eingeschlossen, da im Filtrat nur mehr 7,1% B gefunden wurden

Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von $H^-:B:Zr:N = 20,9:5,04:1,21:1$
(Theorie für einen 1:1-Komplex 20:5:1:1).

Versuch 33: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_5]$

a. Ausgangsstoffe

330,8 mg $Zr(BH_4)_4 = 2,199$ mmol

564,9 mg Ammoniumboranat = 2,2 mmol

50 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Die Komponenten wurden wie in Versuch 32 beschrieben umgesetzt.
Nach dem Auftauen setzte sich in Benzol ein spez. schwereres Öl ab, das 30 Min. gerührt wurde. Nachdem alles bei Raumtemp. im HV flüchtige in eine, mit fl. Luft gekühlte Töplerfalle, abgezogen worden war (40 Min.) konnten nach Hydrolyse 0,558 mmol H_2 ($p = 67,5$ V = 155,3 T = 301,5) = 1,6% des eingesetzten $Zr(BH_4)_4$ nachgewiesen werden. Das verbliebene, ölige Produkt wurde wie in Versuch 32 mit 30 ml Pentan gereinigt. Nach halbstündigem Trocknen im HV erstarrte das Öl zu einem weißen, kristallinen Festkörper, der bei 50-52° unter Gasentwicklung zäh-flüssig wurde.

c. Analyse: $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_5]$ $C_{16}H_{56}B_5NZr$ (407,90)

B	146,2	15,75 ml $n/10$ NaOH	= 1,575 mmol	11,7	13,26
H^-	155,0	$p=190,5$ $V=677,25$ $T=295,1$	= 7,0 mmol	4,53	4,94
Zr	155,0	7,3 ml $n/20$ Komplexon III	= 0,365 mmol	21,6	22,36

Dies entspricht einem gef. Verhältnis von $H^-:B:Zr = 19,1:4,6:1$
(Theorie für einen 1:1-Komplex 20:5:1).

Versuch 34: Thermische Stabilität von $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_6]$

a. Ausgangsstoffe

127,5 mg $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_6] = 0,316 \text{ mMol}$

b. Versuchsdurchführung

Die Probe wurde im HV eine Std. lang auf 50° erwärmt. Die dabei abgespaltenen, gasförmigen Produkte wurden in zwei angeschlossenen Fallen (-78° für $Zr(BH_4)_4$, -196° für B_2H_6) aufgefangen, das nicht kondensierbare Gas abgetöplert.

H_2 : 0,038 mMol (p= 4,5 V=154,1 T=295,4)

-78° -Falle: 0,083 mMol H_2^x) (p=10,0 V=154,2 T=297,0)

-196° -Falle: 0,085 mMol H_2^x) (p=11,0 V=142,2 T=296,9)

x) durch Hydrolyse

Die erneut durchgeführte Analyse des so behandelten Komplexes ergab:

H^- 122,6 p=148 V=645,5 T=294,5 = 5,21 mMol 4,3

Zr 122,6 5,77 ml $n/20$ Komplexon III = 0,29 mMol 21,5

Dies entspricht einem Verlust von 6% der Hydridaktivität, wobei der nahezu konstante Zr-Wert zeigt, daß unter den gewählten Bedingungen fast kein $Zr(BH_4)_4$ entweicht.

Versuch 35: Umsetzung von $(C_4H_9)_4N[B_2H_7]$ mit $Zr(BH_4)_4$

a. Ausgangsstoffe

1387,3 mg $Zr(BH_4)_4 = 9,22 \text{ mMol}$

1219,7 mg Ammoniumdiboranat = 4,5 mMol

30 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Auf das in 30 ml Benzol suspendierte Diboranat wurde im HV das $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ aufkondensiert. Nach dem Auftauen und einstündigem Rühren fiel ein spez. schwereres Öl aus. Es wurde mit fl. Luft eingefroren und der entstandene H_2 (vermutlich infolge von Hydrolyse) bestimmt ($0,197 \text{ mMol } ^{\text{x)}$). Das System wurde auf -78° erwärmt und das entstandene Gas in einen Meskolben kondensiert, wobei $4,03 \text{ }^{\text{xx)}$ mMol B_2H_6 (identifiziert durch IR-Spektrenvergleich mit authentischen Proben) gefunden wurden. Bei Raumtemp. wurde alles im HV Flüchtige (40 Min.) in eine angeschaltete, mit fl. Luft gekühlte Falle kondensiert, wobei der Komplex als weißes Festprodukt verblieb.

Die Analyse der flüchtigen Anteile ergab, daß $4,14 \text{ mMol } \text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ nicht abreagiert hatten, da das gef. Verhältnis von $\text{H}^-:\text{Zr}$ $16,6:1$ betrug $^{\text{xxx)}$.

x)	p= 23,5 V=154,5 T=295,4	xxx)	p ₁ =329 V=1168,6 T=297,0
xx)	p=130,0 V=283,1 T=292,8		p ₂ =349 V=1312,7 T=296,2
			p ₃ =230 V=1166,6 T=297,4
			p ₄ = 99 V=1307,9 T=295,4
			39,9 ml $^{\text{n)}$ /10 Komplexon III

Dies beweist, daß pro Mol eingesetztes Diboranat ungefähr 1 Mol BH_3 frei wird. Der gef. Verbrauch von $5,1 \text{ mMol } \text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ zeigt, daß im Gegensatz zu Versuch 29 ein 1:1-Komplex entstanden ist $^{\text{x)}$. Der erhaltene Komplex wurde wie üblich mit 30 ml Pentan gereinigt und 15 Min. im HV getrocknet. (Fp. 50°)

x) Bedingt durch die großen Substanzmengen wird die Erfassung der genauen Stöchiometrie erschwert.

c. Analyse: $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_5]$ $C_{16}H_{56}B_5N_2Zr$ (407,90)

B	368,0	38,4 ml	$n/10$ NaOH	=	3,84 mMol	11,3	13,26
H ⁻	383,0	p=262	V=1167,3 T=297,0	=	16,78 mMol	4,4	4,94
		p=33,5	V=154,7 T=296,6				
Zr	173,3	8,0 ml	$n/20$ Komplexon III	=	0,4 mMol	21,0	22,36

Hieraus errechnet sich ein Verhältnis von $H^-:B:Zr = 19,1:4,52:1$,
was die Bildung eines 1:1-Adduktes unter BH_3 -Abspaltung
(ber. $H^-:B:Zr = 20:5:1$) bestätigt.

Versuch 36: Darstellung von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Hf(BH_4)_5]$

a. Ausgangsstoffe

940,7 mg $Hf(BH_4)_4 = 3,95$ mMol

1480,0 mg Ammoniumboranat = 3,6 mMol

50 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Die Boranate wurden wie in Versuch 32 beschrieben umgesetzt.

Beim Abziehen alles Flüchtigen im HV (20 Min.) konnten in der
nachgeschalteten Falle 6,3 mMol H_2 und 0,388 mMol Hf ($p = 172$

$V = 676,9$ $T = 296,8$; 7,76 ml $n/20$ Komplexon III) entsprechend

0,39 mMol $Hf(BH_4)_4$ ($Hf:H^- = 1:16,2$) nachgewiesen werden, d.h.

es hatten 3,56 mMol $Hf(BH_4)_4$ abreagiert. Da 3,6 mMol Ammonium-

boranat eingesetzt wurden, läßt dies auf die Bildung eines

1:1-Komplexes schließen. Das erhaltene, benzolunlösliche Öl

wurde mit 30 ml Pentan gereinigt und eine halbe Std. im HV
getrocknet.

c. Analyse: $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Hf(BH_4)_5]$ $C_{27}H_{78}B_5HfN$ (649,47)

B	560,7	37,5 ml $n/10$ NaOH	=	3,75 mMol	7,3	8,32
H ⁻	458,33	p=339 V=680,2 T=295,2	=	12,55 mMol	2,74	3,10
Hf	560,7	16,6 ml $n/20$ Komplexon III	=	0,83 mMol	26,4	27,48
N	423,11	5,6 ml $n/10$ HCl	=	0,56 mMol	1,85	2,16

Dies entspricht einem Verhältnis von $H^-:B:N:Hf = 18,54:4,54:0,89:1$
(ber. 20:5:1:1).

Versuch 37: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Hf(BH_4)_5]$

a. Ausgangsstoffe

2380,5 mg $Hf(BH_4)_4 = 10,05$ mMol

2592,0 mg Ammoniumboranat = 10,05 mMol

75 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Die Umsetzung (und Reinigung des erhaltenen, benzolunlöslichen Festprodukts Fp. 41⁰ Zers.) erfolgte wie in Versuch 32 beschrieben.

c. Analyse: ^{x)} $(C_4H_9)_4N[Hf(BH_4)_5]$ $C_{16}H_{68}B_5HfN$ (495,17)

B	807,5	73,5 ml $n/10$ NaOH	=	7,35 mMol	9,9	10,92
H ⁻	335,3	p=323 V=679,9 T=297,8	=	11,83 mMol	3,6	4,07
Hf	807,5	30,6 ml $n/20$ Komplexon III	=	1,53 mMol	33,8	36,05
N	183,65	226,55 mg $(C_4H_9)_4NBPh_4$	=	0,40 mMol	3,1	2,83

Diese Werte entsprechen einem Verhältnis von $H^-:B:N:Hf = 18,8:4,9:1,2:1$ (ber. 20:5:1:1).

^{x)} Infolge Hydrolyse entstanden bei der Reaktion 1,6 mMol H_2 und 0,42 mMol B_2H_6 .

X. Boranatothorate

Versuch 38: Leitfähigkeitstitation von $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ mit LiBH_4 in "Äther

a. Ausgangsstoffe

201,85 mg $\text{Th}(\text{BH}_4)_4 = 0,693 \text{ mMol}$

0,253 m äther. LiBH_4 -Lösung

100 ml "Äther

b. Versuchsdurchführung

Zu dem in 100 ml "Äther gelösten $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ wurde bei 20° die LiBH_4 -Lösung getropft. Am Ende der Titration hatte sich ein klares Öl abgesetzt. Die Titrationskurve ist auf Seite 65, Abbildung 16 dargestellt.

Versuch 39: Darstellung von $\text{LiTh}(\text{BH}_4)_5$

a. Ausgangsstoffe

459,1 mg $\text{Th}(\text{BH}_4)_4 = 1,57 \text{ mMol}$

6,03 ml äther. LiBH_4 -Lösung ($c = 0,262 \text{ mMol/ml}$) = 1,57 mMol

10 ml "Äther

b. Versuchsdurchführung

Zu dem in "Äther gelösten Thoriumboranat wurde die LiBH_4 -Lösung zugegeben, wobei sich die Lösung sofort trübte. Nach einstündigem Rühren hatte sich ein spez. schwereres Öl abgesetzt. Es wurde abgefrittet und das Filtrat auf 10 ml eingeeengt. Das entstandene Öl wurde vom "Äther abgetrennt und im HV zwei Stdn. (Raumtemp.) von flüchtigen Anteilen befreit. Das erhaltene weiße Festprodukt zersetzte sich bei 149° unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

c. Analyse: $\text{LiTh}(\text{BH}_4)_5$ $\text{H}_{20}\text{B}_5\text{LiTh}$ (313,19)

B	55,7	7,88 ml $\text{N}/10$ NaOH	= 0,788 mMol	15,3	17,26
H^-	84,22	p=143 V=645,4 T=293,7	= 5,04 mMol	6,0	6,44
Th	84,22	4,97 ml $\text{N}/20$ Komplexon III	= 0,249 mMol	68,6	74,1

Verhältnis gef. $\text{H}^-:\text{B}:\text{Th} = 20,3:4,8:1$

Verhältnis ber. $\text{H}^-:\text{B}:\text{Th} = 20:5:1$

Versuch 40: Darstellung von $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$

a. Ausgangsstoffe

538,4 mg $\text{Th}(\text{BH}_4)_4 = 1,85$ mMol

14,1 ml 0,263 m äther. LiBH_4 -Lösung = 3,7 mMol

10 ml Äther

b. Versuchsdurchführung

Sie erfolgte wie in Versuch 39 beschrieben. Das isolierte Öl wurde jedoch drei Stdn. lang bei 50° im HV getrocknet.

c. Analyse: $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$ $\text{H}_{24}\text{B}_6\text{Li}_2\text{Th}$ (334,97)

B	42,7	7,55 ml $\text{N}/10$ NaOH	= 0,755 mMol	19,1	19,37
H^-	106,1	p=214 V=646,8 T=298,4	= 7,44 mMol	7,0	7,22
Th	106,1	6,29 ml $\text{N}/20$ Komplexon III	= 0,135 mMol	68,8	68,95

Verhältnis gef. $\text{H}^-:\text{B}:\text{Th} = 23,7:5,95:1$

Verhältnis ber. $\text{H}^-:\text{B}:\text{Th} = 24 : 6 : 1$

Versuch 41: Darstellung von $(C_4H_9)_4N[Th(BH_4)_5]$

a. Ausgangsstoffe

482,25 mg $Th(BH_4)_4$ = 1,655 mMol

462,0 mg Ammoniumboranat = 1,655 mMol

75 ml Benzol

b. Versuchsdurchführung

Zu dem in 25 ml Benzol suspendiertem $Th(BH_4)_4$ wurde unter heftigem Rühren das in 50 ml Benzol gelöste Ammoniumboranat getropft. Die feine, weiße Suspension geht dabei in einen voluminösen Niederschlag über, der sich nach einstündigem Rühren zu einem halbfesten Produkt verwandelt. Das Überstehende Benzol wurde abpipettiert (Spuren von H^-) und der erhaltene Rückstand 30 Min. im HV getrocknet, wobei ein weißer, kristalliner Festkörper (Fp. 112° Zers.) erhalten wurde.

c. Analyse: $(C_4H_9)_4N[Th(BH_4)_5]$ $C_{16}H_{56}B_5NTh$ (548,71)

B	94,3	7,48 ml $n/10$ NaOH	= 0,748 mMol	8,6	8,85
H^-	122,55	p=111 V=644,8 T=293,1	= 3,92 mMol	3,2	3,67
Th	122,55	3,96 ml $n/20$ Komplexon III	= 0,198 mMol	37,6	42,1

Verhältnis gef. H^- :B:Th = 19,8:4,9:1

Verhältnis ber. H^- :B:Th = 20 :5 :1

D. ZUSAMMENFASSUNG

1. $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ und $(C_4H_9)_4N[BH_4]$ reagieren mit B_2H_6 in Benzol zu den stabilen Diboranaten $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[B_2H_7]$ und $(C_4H_9)_4N[B_2H_7]$, die auch im Hochvakuum kein B_2H_6 abspalten. Die Stabilität der Diborane nimmt mit kleiner werdendem Kation ab. So gelang es nicht, ein stabiles $(C_2H_5)_3NC_3H_7[B_2H_7]$ zu isolieren.

2. Bei der Umsetzung von $(C_4H_9)_4N[BH_4]$ mit $AlH_3 \cdot NMe_3$ in Benzol erhält man ein stabiles Boranatoalanaddukt $(C_4H_9)_4N[BH_4 \cdot AlH_3 \cdot NMe_3]$, dessen IR- und ^{11}B -Kernresonanzdaten identisch sind mit einem aus $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ und $1/2 B_2H_6$ isolierten Alanatoboran $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4 \cdot BH_3]$. Dies beweist das Vorliegen der thermodynamisch begünstigten BH_4 -Gruppe in beiden Verbindungen.

3. $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ und $AlH_3 \cdot NMe_3$ reagieren in Benzol zu einem stabilen Trialanat $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[Al_3H_{11}]$. Die Verdrängung von NMe_3 zeigt dabei, daß dieses gegenüber der Lewis-Säure AlH_3 eine schwächere Base als AlH_4^- darstellt. Die Reaktion von $(C_8H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ mit AlH_3 in Benzol/Äther verläuft unübersichtlich und brachte keine eindeutigen Hinweise auf die Bildung eines $Al_3H_{11}^{2-}$ - oder $Al_2H_7^-$ -Ions.

4. ^{11}B -KMR-Untersuchungen im System $LiBH_4/Al(BH_4)_3/\text{Äther}$ und $LiAlH_4/B_2H_6/THF$ zeigen, daß ein $Li[Al(BH_4)_4]$ als solches nicht existent ist und nur als labiler, solvatisierter Komplex infolge von Austauschvorgängen in polaren Lösungsmitteln vorliegt. Die Darstellung stabiler Tetraboranato-alanate gelingt

entweder durch Addition von B_2H_6 an $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[AlH_4]$ oder durch Umsetzung von $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[BH_4]$ bzw. $(C_4H_9)_4N[BH_4]$ mit $Al(BH_4)_3 \cdot OAt_2$, die unter Verdrängung des Solvatäthers verläuft.

5. Einen allgemeinen Weg zur Synthese stabiler Boranatometallate bildet die Umsetzung von solvاتفreien Metallboranaten mit Alkylammoniumboranaten in Benzol. Dadurch konnten erstmals die Verbindungen $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[Be(BH_4)_3]$ und $(C_4H_9)_4N[Be(BH_4)_3]$, $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[Zr(BH_4)_5]$ und $(C_4H_9)_4N[Zr(BH_4)_5]$, sowie $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[Hf(BH_4)_5]$, $(C_4H_9)_4N[Hf(BH_4)_5]$ und $(C_4H_9)_4N[Th(BH_4)_5]$ dargestellt werden.
6. Das zur Darstellung des Boranatothorats erforderliche, solvاتفreie $Th(BH_4)_4$ konnte durch Thermolyse der aus $LiBH_4$ und $ThCl_4$ in Äther erhaltenen Hexaboranatothorate bei etwa 140° im Hochvakuum dargestellt werden.
7. $Be(BH_4)_2$ stellt eine bessere Lewis-Säure dar als die IVb-Boranate $Zr(BH_4)_4$ und $Hf(BH_4)_4$. Bei der Reaktion mit $(C_6H_{17})_3NC_3H_7[B_2H_7]$ entsteht unter " BH_3 "-Verdrängung das mehrkernige Komplexanion $Be_2(BH_4)_5^-$, während bei den IVb-Boranaten keine mehrkernigen Boranatometallate beobachtet werden konnten.
8. Die Stabilität von Lithiumboranatometallaten ist eine Funktion des Ionenpotentials der Zentralmetallatome. So bilden $Zr(BH_4)_4$ und $Hf(BH_4)_4$ bereits bei -78° mit Lithiumboranat in Äther 1:1-Komplexe, die jedoch bei erhöhter Temperatur wieder zerfallen. Im Gegensatz dazu kann bei Raumtemperatur ein stabiles

$\text{Li}[\text{Th}(\text{BH}_4)_5]$ und $\text{Li}_2[\text{Th}(\text{BH}_4)_6]$ gefaßt werden.

9. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Form des ^{11}B -Quintetts und den Ionenpotentialen der Zentralmetallatome bei Lithiumboranatometallaten in Äther.

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.I.SCHLESINGER und H.C.BROWN, J.Amer.chem.Soc. 62, 3429 (1940)
- 2) A.B.BURG und H.I.SCHLESINGER, J.Amer.chem.Soc. 62, 3425 (1940)
- 3) H.I.SCHLESINGER, R.T.SANDERSON und A.B.BURG,
J.Amer.chem.Soc. 62, 3421 (1940)
- 4) E.WIBERG, Angew.Chem. 65, 16 (1953)
- 5) A.E.FINHOLT, A.C.BOND und H.I.SCHLESINGER,
J.Amer.chem.Soc. 69, 1199 (1947)
- 6) G.N.SCHRAUZER, Dissertation, Universität München, 1956
- 7) H.C.BROWN, P.F.STEHLE und P.A.TIERNEY,
J.Amer.chem.Soc. 79, 2020 (1957)
- 8) H.C.BROWN und P.A.TIERNEY, J.Amer.chem.Soc. 80, 1552 (1958)
- 9) E.C.ASHBY und W.E.FORSTER, J.Amer.chem.Soc. 88, 3248 (1966)
- 10) H.NÖTH, Angew.Chem. 73, 371 (1961)
- 11) A.P.ALTSHULLER, J.Amer.chem.Soc. 77, 5455 (1955)
- 12) D.F.GAINES, R.SCHAEFFER und F.TELBE, Inorg.Chem. 2, 526 (1963)
- 13) F.B.BAKER, R.B.ELLIS und W.S.WILCOX,
J.Inorg.Nucl.Chem. 23, 41 (1961)
- 14) M.D.BANUS, R.W.BRAGDON und T.R.P.GIBB jr.,
J.Amer.chem.Soc. 74, 2346 (1952)
- 15) R.E.DICKERSON und W.N.LIPSCOMB, J.chem.Phys. 27, 212 (1957)
- 16) D.F.GAINES, Inorg.Chem. 2, 523 (1963)
- 17) R.SCHAEFFER, Progress in Boron Chemistry 1,
Pergamon Press Oxford (1964)
- 18) H.WATANABE und K.NAGASAWA, Inorg.Chem. 6, 1068 (1967)
- 19) Y.MATSUI und R.C.TAYLOR, J.Amer.chem.Soc. 90, 1363 (1968)
- 20) F.CARIATI und L.NALDINI, Gazzetta chim.Acta 95, 3, 201 (1965)
- 21) P.V.RINZE, Bericht zum Anorganisch-chemischen Praktikum für
Fortgeschrittene, Universität Marburg (1966)

- 22) K.MÖDRITZER, Dissertation, Universität München, 1955
- 23) H.SUCHY, Dissertation, Universität München, 1966
- 24) T.L.KOLSKY und G.W.SCHAEFFER, J.Phys.Chem. 64, 1696 (1960)
- 25) E.C.ASHBY, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry
8, Academic Press New York (1966)
- 26) H.NÖTH und E.WIBERG, Fortschritte der chem. Forschung 8, 347
(1967)
- 27) R.EHRLICH, A.R.YOUNG II und D.D.PERRY,
Inorg.Chem. 4, 758 (1965)
- 28) J.K.RUFF und M.F.HAWTHORNE, J.Amer.chem.Soc. 83, 535 (1961)
- 29) R.DAUTELE und W.ZEIL, Z.f.Elektrochemie angew.phys. Chemie
62, 1139 (1958)
- 30) L.M.JACKMAN, Nucleare Magnetic Resonance Spectroscopy
in Organic Chemistry, Pergamon Press (1962)
- 31) R.DAUTELE und W.ZEIL, Z.f.Elektrochemie angew.phys. Chemie
64, 1234 (1960)
- 32) A.R.YOUNG II und R.EHRLICH, J.Amer.chem.Soc. 86, 5359 (1964)
- 33) G.CHIZINSKY, G.G.EVANS, T.R.P.GIBB jr. und M.J.RICE jr.,
J.Amer.chem.Soc. 77, 3164 (1965)
- 34) W.U.NEUMEIER, Dissertation, Universität München, 1958
- 35) L.BANFORD und G.E.COATES, J.Chem.Soc. 5591 (1964)
- 36) L.BANFORD und G.E.COATES, J.Chem.Soc. 274 (1966)
- 37) P.H.BIRD und M.G.H.WALLBRIDGE, J.Chem.Soc. 3923 (1965)
- 38) P.H.BIRD und M.G.H.WALLBRIDGE, J.Chem.Soc. 664 (1967)
- 39) B.D.JAMES, R.K.NANDA und M.G.H.WALLBRIDGE,
Inorg.Chem. 6, 1979 (1967)
- 40) M.EHEMANN, Diplomarbeit, Universität München, 1966

- 41) M.EHEMANN, H.NÖTH, N.DAVIES und M.G.H.WALLBRIDGE,
Chem.Com. 862 (1968)
- 42) P.HAGENMÜLLER und M.RAULT, C.R.hebd.Scances Acad.Sci
248, 2758 (1959)
- 43) L.WINTER, Dissertation, Universität München,
- 44) R.A.OGG und J.D.RAY, Disc.Faraday Soc. 19, 239 (1955)
- 45) P.C.MAYBURY und J.E.AHNELL, Inorg.Chem. 6, 1286 (1967)
- 46) P.C.MAYBURY und J.C.LARRABEE, Inorg.Chem. 2, 885 (1963)
- 47) R.E.WILLIAMS, J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 198 (1961)
- 48) N.A.BAILEY, P.H.BIRD und M.G.H.WALLBRIDGE, Chem.Com. 286 (1966)
- 49) A.ALMENNINGEN, G.GUNDERSEN und A.HAALAND, Chem.Com. 557 (1967)
- 50) H.R.HOEKSTRA und J.J.KATZ, J.Amer.chem.Soc. 71, 2488 (1949)
- 51) G.SCHMIDT-SUDHOFF, Bericht zum Anorganisch-chemischen Praktikum
für Fortgeschrittene, Universität Marburg (1968)
- 52) R.M.ADAMS, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes
Interscience Publishers (1964)
- 53) B.D.JAMES, R.K.NANDA und M.G.H.WALLBRIDGE,
J.Chem.Soc. 182 (1966)
- 54) P.H.BIRD und M.R.CHURCHILL, Chem.Com. 403 (1967)
- 55) E.L.MUETTERTIES und C.M.WRIGHT, Quart.Rev. 21, 109 (1967)
- 56) Handbook of Chemistry and Physics, 47, The Chemical Rubber Co.
- 57) J.M.KOLTHOFF, P.J.ELVING und E.B.SANDELL,
Treatise on Analytical Chemistry II,
Interscience Publishers (1964)
- 58) H.I.SCHLESINGER, H.C.BROWN und E.K.HYDE, J.Amer.chem.Soc.
75, 209 (1953)
- 59) J.K.RUFF und M.F.HAWTHORNE, J.Amer.chem.Soc. 82, 2141 (1960)
- 60) W.E.REID, J.M.BISH und A.BRENNER, J.Elektrochem.Soc. 104, 27 (1957)

LEBENS LAUF

Am 23. 10. 1939 wurde ich als drittes Kind des Fabrikanten Konrad Ehemann und seiner Gattin Therese, geb. Amberger, in Viechtach/Ndb geboren.

Von September 1945 bis Juli 1950 besuchte ich die Volksschule in Kötzing, anschließend die Oberrealschule in Regensburg und Cham, wo ich im Juni 1959 die Reifeprüfung ablegte. Nach Ableistung der Wehrpflicht schrieb ich mich im Wintersemester 1960/61 in die Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität München ein und legte hier am 7. 2. 1963 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 1. 7. 1965 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich von Oktober 1965 bis Oktober 1966 am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München, danach bis Juli 1968 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth durch.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56

